

Termodinámica: Notas de Clase

Rodolfo Alexander Diaz Sanchez
Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Física
Bogotá, Colombia

March 29, 2016

Contents

1 Aspectos generales de la termodinámica	5
1.1 Conceptos básicos en termodinámica	6
1.1.1 Sistemas aislados	6
1.1.2 Sistemas cerrados	6
1.1.3 Sistemas abiertos	6
1.2 Cantidades de estado extensivas (aditivas)	7
1.3 Cantidades de estado intensivas	7
1.4 Ley cero de la termodinámica	7
1.5 Gas ideal	9
1.6 Teoría cinética del gas ideal	10
1.7 Distribución de velocidades de Maxwell	12
1.8 Trabajo, presión y potencial químico	14
1.9 Calor y capacidad calorífica	16
1.10 La ecuación de estado de gases reales	17
1.10.1 Modelo de gas de van der Waals	19
1.11 Calor específico	21
1.12 Procesos reversibles e irreversibles	22
1.13 Expansión isotérmica de gases	23
1.13.1 Ecuación de estado del gas ideal en un proceso isotérmico	24
1.14 Aspectos adicionales de los procesos reversibles e irreversibles	24
1.15 Diferenciales exactas, inexactas e integrales de línea	25
1.16 Ejemplos de diferenciales exactas e inexactas	26
1.16.1 Un diferencial no exacto	26
1.16.2 Un diferencial exacto	27
1.17 Conversión de diferenciales inexactas en exactas: Factor integrante	28
1.17.1 Ejemplos de factor integrante	29
2 Las leyes de la termodinámica	34
2.1 Energía interna y diferencial exacta para el gas ideal	35
2.2 Procesos adiabáticos para gases ideales	37
2.3 Comparación de trabajo y calor en procesos reversibles e irreversibles	39
2.4 Ciclo de Carnot y el concepto de entropía	39
2.5 Ciclos reversibles y entropía	42
2.5.1 Ciclo de Carnot y entropía	42
2.6 Entropía y segunda ley	43
2.6.1 Entropía de un gas ideal	45
2.7 Interpretación microscópica de la entropía	46
2.7.1 Microestados y entropía	48

2.8	Un ejemplo de fluctuaciones alrededor del equilibrio	49
2.9	Principio de igual probabilidad de microestados	53
2.10	Un ejemplo paradójico sobre el principio de equiprobabilidad	53
2.11	Formas alternativas de definir la segunda ley de la termodinámica	54
2.12	Equilibrio global y equilibrio local	55
2.13	Máquinas termodinámicas	56
2.13.1	Ciclos termodinámicos reversibles e irreversibles	57
2.14	Temperaturas mezcladas	60
2.14.1	Proceso totalmente irreversible	61
2.14.2	Proceso reversible	62
2.15	Radiador	62
2.16	Ecuación de Euler y relación de Gibbs-Duhem	64
2.17	Potencial químico del gas ideal	66
2.18	Ecuación de Euler para un gas ideal	67
3	Transiciones de fase y reacciones químicas	69
3.1	Regla de fase de Gibbs	69
3.2	Reacciones químicas y equilibrio	70
3.3	Ecuación de Clausius-Clapeyron	71
3.4	Presión de vapor de un sistema simple líquido-vapor	73
3.5	Construcción de Maxwell	74
3.6	La ley de acción de masas	77
3.6.1	Soluciones no ideales	81
3.7	Ley de Raoul	82
3.7.1	Aumento del punto de ebullición	84
3.8	Presión de vapor con gases no solubles	86
3.9	Ley de Henry y Dalton	88
3.10	Presión de vapor de una mezcla	89
3.11	Presión osmótica	90
3.12	Energía interna y entropía de gases reales	91
3.12.1	Energía interna del gas de van der Waals	94
3.12.2	Entropía del gas de Van der Waals	95
4	Potenciales termodinámicos	96
4.1	Los principios de máxima entropía y de mínima energía	96
4.2	Entropía y energía como potenciales termodinámicos	97
4.2.1	Entropía como potencial termodinámico en el gas ideal	98
4.3	El concepto de potencial termodinámico	99
4.4	Transformación de Legendre: contexto general	100
4.4.1	Ejemplos de transformaciones de Legendre	102
4.5	Transformación de Legendre en varias variables	103
4.6	La energía libre	104
4.6.1	Precipitación de una solución	107
4.6.2	Energía libre del gas ideal	107
4.7	Cantidades termodinámicas e información física	108
4.8	La entalpía	109
4.8.1	Entalpía en procesos isobáricos irreversibles	110
4.8.2	Entalpía del gas ideal	111
4.8.3	Entalpía y ecuaciones de estado del gas ideal	112

4.9	Sistemas termodinámicos especiales	115
4.10	La entalpía libre	117
4.10.1	Entalpía libre del gas ideal	119
4.10.2	Ecuación de Gibbs-Helmholtz	119
4.11	Entalpía libre y la ley de acción de masas	120
4.12	El gran potencial	123
4.13	La transformación de todas las variables	124
4.14	Relaciones de Maxwell	125
4.14.1	Relaciones de Maxwell y capacidades caloríficas	127
4.14.2	Experimento de Joule-Thompson	129
4.15	Transformaciones de Jacobi	135
4.15.1	Cálculo de C_p a partir de la entropía	135
4.16	Transformación de Jacobi general	137
4.16.1	Cálculo del coeficiente de Joule-Thompson	138
4.17	Equilibrio termodinámico estable	138
5	La tercera ley de la termodinámica	139
5.1	Capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica y tercera ley	139
5.2	Imposibilidad de alcanzar el cero absoluto	141
5.3	Energía libre y tercera ley	142
6	Teoría cinética de gases	144
6.1	Colisiones binarias	147
6.2	Ecuación de transporte de Boltzmann	150
6.3	El ensamble de Gibbs	152
6.3.1	Teorema de Liouville	153
6.4	La jerarquía BBGKY	155
7	Distribución de Boltzmann	164
7.1	Función distribución y equilibrio	164
7.2	Teorema H de Boltzmann	165
A	Algunas relaciones matemáticas importantes	166
A.0.1	Integrales con la función $\Gamma(z)$	166

Chapter 1

Aspectos generales de la termodinámica

El objeto de estudio de la termodinámica al igual que de la mecánica estadística son los sistemas de muchas partículas. No obstante, estas dos ramas de la física se diferencian en el enfoque con el cual se realiza dicho estudio, si bien ambas perspectivas resultan a menudo complementarias. Mientras que la termodinámica procura hacer una descripción partiendo de parámetros globales macroscópicos (como volumen, presión, temperatura, etc.), la mecánica estadística toma como punto de partida los procesos microscópicos (a nivel atómico y molecular) para conectar el comportamiento microscópico con las manifestaciones macroscópicas de los sistemas utilizando criterios estadísticos.

Existen muchos sistemas de muchas partículas tales como gases, fluidos, plasmas y sólidos. Muchos de ellos son parte de nuestra diaria experiencia. Por supuesto tenemos innumerables sistemas de muchas partículas en escalas mayores como los astros, galaxias y el universo mismo.

Veremos que muchos de estos sistemas de muchas partículas muy disímiles en apariencia, están sujetos a ciertas leyes de carácter muy universal. Nuestro enfoque será el de la termodinámica de modo que comenzaremos definiendo cantidades físicas apropiadas (**cantidades de estado**) que se asocian a propiedades macroscópicas de la materia (**el macroestado**). Posteriormente la idea es relacionar estas cantidades de estado por medio de ecuaciones que sean válidas en el contexto más general posible (**ecuaciones de estado y leyes de la termodinámica**). Se comienza por establecer a través de la experiencia ciertas relaciones de validez muy general independiente del sistema físico bajo estudio. De esta forma llegamos a las leyes axiomáticas de la termodinámica. Se definen entonces las cantidades de estado que permiten formular las leyes de la termodinámica: condición de equilibrio térmico (ley cero), así como las leyes de energía y entropía. No obstante, para tener una teoría con capacidad predictiva es necesario complementar las leyes de la termodinámica con ciertas relaciones entre las cantidades de estado que se establecen empíricamente (ecuaciones de estado), las cuales son válidas solo para ciertos sistemas físicos. Por tanto, solo algunas cantidades de estado serán realmente independientes (**variables de estado**) de modo que las demás cantidades de estado se pueden predecir a través de las leyes de la termodinámica junto con las ecuaciones de estado.

Es importante enfatizar que en general las ecuaciones de estado no se derivan axiomáticamente, sino a través de la experiencia o de argumentos eurísticos. No obstante, dichas ecuaciones tienen una alta capacidad predictiva¹.

Por otro lado, las cantidades de estado se suelen definir por medio de alguna prescripción sobre la manera de medirla. Es decir, las cantidades de estado se establecen a través de **definiciones operativas**. A pesar de que la termodinámica no pretende dar explicaciones a nivel microscópico de las manifestaciones macroscópicas de los sistemas, resulta en ocasiones adecuado e ilustrativo introducir (o enriquecer) algunas ideas desde un enfoque microscópico.

En general las cantidades de estado podrán definirse de manera no ambigua solo cuando el sistema está en un estado de **equilibrio termodinámico**. Debemos especificar entonces el concepto de estados en equilibrio termodinámico y su diferencia con estados estacionarios o de no equilibrio termodinámico.

¹Adicionalmente, en algunos casos la mecánica estadística puede predecir tales ecuaciones de estado a partir de argumentos microscópicos.

1.1 Conceptos básicos en termodinámica

Definiremos un sistema termodinámico como cierta cantidad de materia (que es un sistema de muchas partículas) cuyas propiedades se pueden determinar de manera única y completa por medio de ciertos parámetros macroscópicos. El sistema termodinámico se asume confinado por medio de paredes físicas que aíslan al sistema total o parcialmente de sus alrededores. De hecho, los sistemas se clasifican de acuerdo con la naturaleza de estas paredes

1.1.1 Sistemas aislados

Son sistemas que no interactúan de ninguna manera con el exterior. Esto implica que las paredes son **impermeables** de modo que no permiten el intercambio ni de materia ni de energía. Para esta clase de sistemas es claro que se conserva la energía total E , de modo que se puede utilizar esta cantidad para caracterizar al macroestado. Similarmente, el número de partículas N y el volumen V , se pueden utilizar para caracterizar el macroestado.

1.1.2 Sistemas cerrados

Para estos sistemas es posible el intercambio de energía con el exterior pero no de materia (pared “semipermeable”). La energía ya no se conserva, sino que fluctúa en virtud del intercambio de energía con el exterior. Sin embargo, en algunos casos la energía asume un valor promedio relacionado con la temperatura del sistema o del exterior. En este caso decimos que el sistema cerrado está en equilibrio con el exterior y podemos caracterizar al macroestado con la temperatura así como con N y V .

1.1.3 Sistemas abiertos

Son sistemas que pueden intercambiar energía y materia con sus alrededores. En consecuencia, ni la energía ni el número de partículas se conservan. No obstante, en el régimen de equilibrio del sistema abierto con sus alrededores, los valores promedios de la energía y del número de partículas estarán relacionados con la temperatura y el potencial químico, de modo que estas dos variables pueden utilizarse para caracterizar al macroestado.

Si las propiedades de un sistema son las mismas para cada parte del sistema, se dice que el sistema es homogéneo. Sin embargo, si las propiedades cambian discontinuamente en ciertas **superficies marginales**, el sistema es **heterogéneo**. Las partes homogéneas de un sistema heterogéneo se denominan **fases**, y las superficies que las separan se denominan **fronteras de fase**. Un ejemplo lo constituye un recipiente cerrado que contiene agua, vapor y aire. La frontera de fase es en este caso la superficie del agua, hablamos de dos fases: la fase gaseosa (vapor y aire) y la fase líquida (agua).

En general, las propiedades macroscópicas de un sistema depende del tamaño y forma de las fronteras de fase. Por ejemplo, para el caso descrito, las propiedades son diferentes si el agua cubre el fondo del recipiente, o si el agua está distribuida en pequeñas gotas (niebla).

De las discusiones anteriores se pueden identificar algunas cantidades de estado que describen cantidades macroscópicas de un sistema. Entre ellas están: la energía E , el volumen V , el número de partículas N , la temperatura T , la presión p y el potencial químico μ . También son cantidades de estado la entropía S , la carga, el momento dipolar, el índice de refracción, la viscosidad, el tamaño de las fronteras de fase, la composición química, etc.

Existen también propiedades microscópicas tales como la posición y el momento de las partículas constituyentes del sistema, estas no se consideran cantidades de estado.

Veremos más adelante que el número de cantidades de estado (variables de estado) necesarias para determinar completamente al sistema termodinámico está relacionado con el número de fases de un sistema (regla de fase de Gibbs).

Ya se mencionó que las ecuaciones que relacionan las cantidades de estado (ecuaciones de estado) se encuentran con métodos empíricos. Un método usual de encontrar estas ecuaciones es usar polinomios de las variables de

estado y determinar sus coeficientes experimentalmente. Tales ecuaciones empíricas suelen ser válidas (experimentalmente) solo en ciertos intervalos de las variables de estado. Un ejemplo, lo constituye el gas ideal cuya ecuación de estado solo es válida en el límite de baja densidad.

En general distinguimos dos tipos de cantidades de estado

1.2 Cantidades de estado extensivas (aditivas)

Son cantidades proporcionales a la cantidad de materia en un sistema, por ejemplo cuando son proporcionales al número de partículas N o a la masa M del sistema. Los ejemplos más destacados son el volumen y la energía. En particular, una cantidad de estado extensiva de un sistema heterogéneo está **aditivamente** compuesta de las correspondientes propiedades extensivas de cada fase. Por ejemplo, para el recipiente con agua, vapor y aire el volumen del recipiente es la suma de los volúmenes de las fases gaseosa y líquida. Una propiedad extensiva muy importante en termodinámica es la entropía, la cual está muy íntimamente ligada con la probabilidad microscópica de un estado.

1.3 Cantidades de estado intensivas

Estas cantidades son independientes de la cantidad de materia y no son aditivas para las fases que componen al sistema. Pueden asumir valores diferentes en cada fase aunque no necesariamente. Algunos ejemplos son: la densidad, la presión, la temperatura, el índice de refracción etc. Estas cantidades pueden variar en el espacio y usualmente se pueden definir localmente. Por ejemplo, la presión atmosférica disminuye con la altura de manera continua en la atmósfera terrestre, en tanto que aumenta también de forma continua con la profundidad del mar.

Nos restringiremos por ahora a cantidades intensivas constantes en el espacio, ya que la determinación de la dependencia espacial requiere de consideraciones adicionales y de más ecuaciones de estado.

Es muy usual pasar de cantidades de estado extensivas a cantidades de estado intensivas que en esencia describen las mismas propiedades físicas. Por ejemplo la energía, el volumen, y el número de partículas son cantidades extensivas, en tanto que la energía por unidad de volumen (densidad de energía), la energía por partícula, así como el volumen por partícula son cantidades de estado intensivas. Las variables extensivas cambian en proporción al tamaño del sistema siempre y cuando las propiedades intensivas no cambien y se puedan desprestigiar efectos de superficie. Pero las propiedades intensivas permiten conocer las propiedades extensivas y en últimas caracterizar el estado termodinámico.

1.4 Ley cero de la termodinámica

Como ya se mencionó, las cantidades de estado poseen definiciones operacionales i.e. definiciones que describen la forma en que dichas cantidades se miden. Este es el caso de la temperatura, la cual está conectada con el concepto de equilibrio térmico. La igualdad de las temperaturas de dos cuerpos es la condición de equilibrio térmico entre ellos. Enfatizamos de nuevo que las cantidades termodinámicas de estado se definen (y se miden) solo en la condición de equilibrio.

El estado de equilibrio se define como un estado macroscópico de un sistema cerrado que se obtiene luego de un “tiempo de relajación” lo suficientemente grande luego del cual las cantidades macroscópicas de estado ya no cambian con el tiempo. De hecho, no es obvio que un sistema arbitrario deba tender a ese equilibrio. Por ejemplo, no es claro si el universo está convergiendo o no hacia dicho equilibrio. Nos restringiremos entonces a casos en los cuales la existencia de un estado de equilibrio sea obvia (teórica o experimentalmente).

Tiene sentido incluso hablar de equilibrio termodinámico cuando las cantidades de estado varían muy lentamente (procesos cuasi-estáticos). Tiene sentido entonces medir y emplear cantidades de estado termodinámicas cuando los cambios son muy lentos.

Supongamos que en un sistema aislado, colocamos dos subsistemas (cada uno previamente en equilibrio) en contacto térmico (no hay intercambio de materia pero sí de energía). Luego de un periodo transitorio en el cual las variables de estado cambian en el tiempo se logra un nuevo estado de equilibrio. Llamamos a este estado equilibrio térmico. Los experimentos muestran que todos los sistemas que están en equilibrio térmico con un sistema dado también están en equilibrio térmico entre sí. Este principio empírico se conoce como **la ley cero de la termodinámica**, y constituye la base para la definición de temperatura.

Lo anterior nos lleva a deducir que los sistemas en equilibrio térmico tienen una propiedad intensiva en común que denominamos temperatura. Sistemas que no están en equilibrio térmico poseen diferentes temperaturas. En general la termodinámica no nos da información sobre el tiempo que pasa hasta que se alcanza el equilibrio térmico.

Debemos ahora proceder a la definición operativa de la temperatura, que se hará de la siguiente manera: un sistema cuyo estado de equilibrio térmico está conectado con una cantidad de estado fácilmente observable (un termómetro) se lleva al equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se quiere medir². La cantidad de estado que se observa en el termómetro puede ser por ejemplo el volumen de un fluido (termómetro de fluido) o de un gas (termómetro de gas). También se utilizan otras propiedades como la resistencia de ciertos materiales conductores (termómetros de resistencia).

Es importante mencionar que la medición de temperatura se puede hacer para sistemas que no están en equilibrio como un todo, siempre y cuando el sistema se pueda dividir en subsistemas parciales de modo que a cada subsistema (dependiente de la posición) se le pueda asignar una temperatura. En tal caso, hablamos de equilibrio térmico local (no hay equilibrio térmico global)³. Por ejemplo, en las estrellas la temperatura suele ser una función del radio de la misma.

En algunos casos la temperatura se mide sin poner en contacto directo al termómetro con el sistema en equilibrio al que se le quiere medir la temperatura. Por ejemplo, la temperatura de una llama se puede medir determinando su espectro de emisión electromagnética. Esto presupone que el equilibrio térmico local no es afectado por el proceso que está ocurriendo (radiación).

La medición de temperatura requerirá entonces de construir una ecuación de estado, que conecte la cantidad de estado observada (volumen, resistencia) con la temperatura. Debemos además construir un sistema estándar de medición que fije una escala de temperatura. En este caso, explotaremos el hecho de que muchos gases de naturaleza muy diferente tienen un comportamiento muy similar cuando están muy diluidos. Podemos medir la temperatura por medio del volumen que ocupa cierta cantidad fija de gas a cierta presión diferente de cero. Además podemos calibrar otros termómetros con una medida estándar de tal volumen.

Definiremos entonces la temperatura termodinámica T utilizando un gas diluido en la forma

$$T = T_0 \frac{V}{V_0}$$

asumiendo presión constante y número constante de partículas, donde T_0 y V_0 son valores estándar de la temperatura y el volumen de gas (por ejemplo a la presión atmosférica) con los cuales fijamos la escala. Por tanto, al medir el volumen V que adquiere el gas al ponerlo en contacto con el sistema en equilibrio, obtenemos la temperatura T de dicho sistema.

Lo más usual es definir la unidad de temperatura definiendo la temperatura del punto de fusión del agua (a una atmósfera de presión) como $0^\circ C$ y el punto de ebullición del agua (a una atmósfera de presión) como $100^\circ C$. De esta forma se define la escala Celsius.

Si se grafica el volumen de un gas diluido versus la temperatura en celsius, y se prolonga la línea recta obtenida, se observa que el punto de corte con el eje de abscisas es $-273.15^\circ C$. Por supuesto, esta prolongación no se puede realizar experimentalmente, ya que a bajas temperaturas los gases se licúan. Hemos construido entonces un sistema idealizado en donde es posible que el gas ocupe $0 m^3$ a la temperatura que consecuentemente denominamos como cero absoluto $T = 0K$ (grados Kelvin).

²Se asume que el termómetro es mucho más pequeño que el sistema cuya temperatura se va a medir, a fin de asumir que el contacto con el termómetro casi no cambia las propiedades termodinámicas del sistema que se mide.

³Estrictamente, requerimos que cada subsistema sea lo suficientemente pequeño para considerarlo localizado, pero lo suficientemente grande para que tenga muchas partículas y tenga sentido usar cantidades de estado.

A pesar de esta extrapolación altamente artificial, veremos que la teoría cinética de los gases ideales predice que la temperatura absoluta es directamente proporcional a la energía cinética promedio de las partículas que componen el gas (ver sección 1.6). De esto se desprende que no pueden haber temperaturas absolutas negativas (i.e. con respecto a la escala Kelvin absoluta) en el equilibrio termodinámico puesto que la energía cinética no puede ser negativa. La temperatura cero corresponde a energía cinética cero de modo que todas las partículas están en reposo. Sin embargo, es posible definir valores negativos de temperatura absoluta para ciertos estados de no equilibrio o subsistemas.

Es importante diferenciar la noción de equilibrio de la noción de estado estacionario. En un estado estacionario las cantidades de estado macroscópicas también son independientes del tiempo, pero estos estados siempre están asociados a un flujo de energía, lo cual no es el caso para estados de equilibrio. Por ejemplo, si se coloca comida sobre una olla que está en un fogón, después de una etapa transitoria de calentamiento, se llega a un estado estacionario en el cual la temperatura de la comida ya no cambia. No obstante, este no es un estado de equilibrio térmico dado que los alrededores están a una temperatura diferente. Para prevenir el enfriamiento de la olla y la comida, es necesario suplir constantemente de energía que proviene del fogón, y a su vez la olla y la comida radían energía (calor) hacia los alrededores, en el estado estacionario se emite al mismo ritmo que se absorbe la energía. Nótese que el sistema olla-comida no es aislado, puesto que se supe de energía y el sistema a su vez la emite.

1.5 Gas ideal

En una gas ideal asumimos un conjunto de partículas puntuales no interactuantes, que solo interactúan con las paredes del recipiente. Esta es una buena aproximación para gases muy diluídos (de muy baja densidad).

Boyle (1664) y Marriotte (1676) encontraron una ley empírica que relacionaban la presión y el volumen de un gas ideal a temperatura constante

$$pV = p_0V_0 \ ; \ T = const \quad (1.1)$$

donde la presión se define como la fuerza por unidad de área que actúa perpendicularmente al área, que microscópicamente se origina por la colisión de las partículas del gas con las paredes del recipiente, generando un cambio de momento de las partículas. En 1802 Gay-Lussac consideraron la dependencia del volumen de un gas con la temperatura. La expresión es idéntica a nuestra definición de temperatura

$$V = \frac{T}{T_0}V_0 \ ; \ p = const \quad (1.2)$$

donde p_0, V_0, T_0 son la presión, volumen y temperatura del gas en un estado arbitrario pero fijo. La pregunta natural es cual es la relación entre estas tres variables si nos movemos desde el estado (p_0, T_0, V_0) al estado (p, T, V) . Para verlo comenzamos cambiando la presión a temperatura constante (adiabáticamente) hasta alcanzar la presión final p , donde el volumen del gas será V'_0 . De la relación de Boyle-Mariotte

$$pV'_0 = p_0V_0 \ ; \ T_0 = const$$

ahora cambiamos la temperatura manteniendo constante la presión en p , de la definición de temperatura (o ley de Gay-Lussac) tenemos

$$V = \frac{T}{T_0}V'_0 \ ; \ p = const$$

eliminando V'_0 en las dos ecuaciones

$$\frac{p_0V_0}{p} = \frac{VT_0}{T} \Rightarrow \frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = const$$

ahora, puesto que pV/T es una cantidad extensiva⁴, debe bajo las mismas condiciones incrementarse proporcionalmente al número de partículas de modo que

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = Nk$$

donde la constante de proporcionalidad se conoce como constante de Boltzmann. Experimentalmente

$$k = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

equivalentemente tenemos

$$pV = NkT \quad (1.3)$$

o alternativamente

$$\begin{aligned} p &= \frac{N}{V} kT \Rightarrow \\ p &= \rho kT \end{aligned} \quad (1.4)$$

que es la ecuación de estado del gas ideal.

1.6 Teoría cinética del gas ideal

El propósito de esta sección es conectar las variables de estado con variables microscópicas de naturaleza estadística. Denotaremos por \mathbf{v} a la velocidad de cada partícula del gas. Esta velocidad puede ser una función muy complicada del tiempo. Sin embargo, para un estado de equilibrio habrá en promedio siempre el mismo número de partículas dentro de un intervalo $d^3\mathbf{v}$ de velocidad, aún cuando las partículas individuales cambien su velocidad. Por tanto, podemos definir una función de distribución $f(\mathbf{v})$ de la velocidad, i.e. la densidad de probabilidad de que una partícula esté dentro del intervalo de velocidades $d^3\mathbf{v}$. Esta distribución no depende explícitamente del tiempo si estamos en equilibrio termodinámico. Por el momento no pretendemos encontrar la forma explícita de $f(\mathbf{v})$ sino realizar predicciones generales que provienen de la existencia de esta distribución. El número de partículas $dN(\mathbf{v})$ en el intervalo $d^3\mathbf{v}$ centrado en la velocidad \mathbf{v} , está dado por

$$dN = N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad (1.5)$$

$$\Rightarrow f(\mathbf{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d^3\mathbf{v}} \quad (1.6)$$

por supuesto la distribución de velocidades debe estar normalizada

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = 1$$

de modo que al integrar la ecuación (1.6) a ambos lados sobre todo el “volumen” de velocidades, se obtenga el número total N de partículas.

La presión sobre las paredes del gas se origina de el momento transferido a un área A de la pared en la dirección perpendicular a la pared. Definiendo el eje z como perpendicular a la pared tenemos que el momento transferido (asumiendo colisión elástica de la partícula con la pared) es $p = 2mv_z$ puesto que al final de la colisión el momento en z invierte su signo. Ahora nos preguntamos cuantas partículas con velocidad \mathbf{v} golpean la superficie A durante el intervalo dt . Como se aprecia en la Fig. ???, son todas aquellas partículas dentro de un paralelepípedo cuya base es el área A y cuya altura es $v_z dt$.

⁴ p y T son intensivas en tanto que V es extensiva. Si unimos dos subsistemas con la misma temperatura y presión y de volúmenes V_1 y V_2 es claro que pV/T se comporta aditivamente.

Todas las partículas con velocidad \mathbf{v} viajan una distancia $d\mathbf{r} = \mathbf{v} dt$ en el intervalo dt y por tanto golpean la superficie si se encuentran en algún punto interior al paralelepípedo cuando inicia el intervalo temporal ($d\mathbf{r}$ es la longitud de los lados oblicuos del paralelepípedo). Por otro lado, el número $d\bar{N}$ de partículas con velocidad \mathbf{v} dentro del paralelepípedo está dado por

$$d\bar{N} = \frac{dV}{V} dN \quad (1.7)$$

donde dN es el número de partículas en el intervalo de velocidades centrado en \mathbf{v} y dV/V es la fracción del volumen total ocupada por el paralelepípedo. Combinando las Ecs. (1.5) y (1.7) se tiene

$$d\bar{N} = \frac{dV}{V} N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad (1.8)$$

el volumen del paralelepípedo es

$$dV = A v_z dt$$

cada partícula tiene un momento transferido (impulso) $2mv_z$ y una cantidad $d\bar{N}$ de estas partículas van a golpear el área A . Por tanto, el impulso (perpendicular) transmitido al área A será⁵

$$\begin{aligned} dF_A dt &= 2mv_z d\bar{N} = 2mv_z \frac{dV}{V} N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = 2mv_z \frac{A v_z dt}{V} N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \\ dF_A &= 2Nmv_z^2 f(\mathbf{v}) \frac{A}{V} d^3\mathbf{v} \end{aligned}$$

dF_A es la contribución a la componente perpendicular de la fuerza ejercida sobre el área A de la pared, proveniente de las partículas de velocidad \mathbf{v} . Por tanto, la contribución a la presión de las partículas con velocidad \mathbf{v} está dada por

$$dp = \frac{dF_A}{A} = 2 \frac{N}{V} mv_z^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad (1.9)$$

la contribución total se obtiene integrando sobre todo el “volumen de velocidades”⁶, debemos tener en cuenta sin embargo, que la componente v_z solo puede tomar valores positivos ya que valores negativos de v_z van en una dirección tal que nunca golpean ese área. Integrando a ambos lados en (1.9) tenemos entonces

$$p = 2 \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} mv_z^2 f(\mathbf{v}) dv_z \quad (1.10)$$

We consider that the center of mass of the gas is at rest, thus the distribution $f(\mathbf{v})$ cannot depend on the direction of \mathbf{v} but only on its magnitude $f(\mathbf{v}) = f(|\mathbf{v}|)$ and since v_z^2 is an even function of v_z the total integrand $mv_z^2 f(\mathbf{v})$ is an even function of v_z . Therefore

$$\int_0^{+\infty} mv_z^2 f(\mathbf{v}) dv_z = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} mv_z^2 f(\mathbf{v}) dv_z$$

por tanto la Ec. (1.10) queda

$$\begin{aligned} pV &= N \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} mv_z^2 f(\mathbf{v}) dv_z \\ pV &= mN \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.11)$$

⁵Por supuesto hay un impulso paralelo a la pared, que produce “cizalladura” pero no contribuye a la presión.

⁶Estrictamente, no se debería integrar las velocidades hasta infinito ya que la relatividad impide velocidades mayores a la de la luz. No obstante, este hecho se puede incluir como información en la distribución $f(\mathbf{v})$.

donde la integral representa la media cuadrática de la velocidad en la dirección perpendicular a la superficie. En virtud de la isotropía del gas, la media cuadrática debe ser la misma en todas las direcciones. Por tanto

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \equiv \langle v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle$$

por tanto tenemos que

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} [\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle] = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle$$

con lo cual la Ec. (1.11) queda en la forma

$$\begin{aligned} pV &= \frac{mN}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \left[\frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle \right] \\ pV &= \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{kin} \rangle \quad ; \quad \langle \varepsilon_{kin} \rangle \equiv \frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle \end{aligned} \quad (1.12)$$

donde $\langle \varepsilon_{kin} \rangle$ es claramente la energía cinética promedio de una partícula. Comparando con la ecuación (1.3) del gas ideal se obtiene::

$$\langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (1.13)$$

de modo que la temperatura de un gas ideal está directamente relacionada con la energía cinética promedio de una partícula de dicho gas. El teorema de equipartición nos muestra que esta relación se puede generalizar más allá del gas ideal.

1.7 Distribución de velocidades de Maxwell

A continuación encontraremos la forma detallada de la distribución de velocidades $f(\mathbf{v})$ para las partículas de un gas ideal. En primer lugar, en virtud de la isotropía del gas la distribución solo depende de la magnitud de \mathbf{v} o equivalentemente de \mathbf{v}^2 de modo que escribiremos $f(\mathbf{v}) \equiv f(\mathbf{v}^2)$. Asumiremos además que la distribución de velocidades de cada componente v_x , v_y y v_z es independiente de las demás. En consecuencia, la densidad de probabilidad de encontrar una partícula con velocidad \mathbf{v} será el producto de las densidades de probabilidad de encontrar a la partícula con velocidades v_x , v_y y v_z ya que los tres eventos son independientes. Escribimos entonces

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) \quad (1.14)$$

La única función que satisface la relación (1.14) es la exponencial

$$f(\mathbf{v}^2) = C^3 \exp[-a\mathbf{v}^2] \quad (1.15)$$

donde C^3 y a son constantes independientes de \mathbf{v} (la potencia cúbica y el menos se colocan por conveniencia). Recordando que la probabilidad de encontrar a una partícula en cualquier intervalo de velocidad debe ser 1, tenemos que $f(\mathbf{v}^2)$ tiene que estar normalizada

$$\int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) = \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}^2) = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x^2) \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_y f(v_y^2) \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_z^2) \right] = 1$$

en primer lugar la normalización implica que $a > 0$, o de lo contrario la integral diverge. La función es entonces gaussiana. Adicionalmente, la probabilidad de encontrar la partícula con cualquier valor de v_x también deber ser 1, y lo mismo para las otras componentes. Por tanto, la distribución asociada a cada componente debe estar normalizada

$$\begin{aligned} 1 &= \int dv_i f(v_i^2) = C \int_{-\infty}^{\infty} dv_i \exp(-av_i^2) = C \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ C &= \sqrt{\frac{a}{\pi}} \end{aligned} \quad (1.16)$$

queda calcular el valor de a , para lo cual empleamos la ecuación (1.13)

$$kT = \frac{2}{3} \langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{2}{3} \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{3}{2} m \langle v_z^2 \rangle$$

$$kT = m \langle v_z^2 \rangle \equiv m \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}^2) v_z^2 = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x^2) \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_y f(v_y^2) \right] \left[m \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_z^2) v_z^2 \right]$$

por supuesto podríamos haber elegido el promedio sobre v_x^2 o v_y^2 por isotropía. Como $f(v_i^2)$ para cada componente está normalizada las dos primeras integrales son unitarias. Nos queda entonces

$$kT = m \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_z^2) v_z^2 = m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \exp(-av_z^2) v_z^2$$

dado que el integrando es par podemos escribir

$$kT = 2m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_0^{\infty} dv_z \exp(-av_z^2) v_z^2$$

sustituyendo

$$x = av_z^2 ; \quad 2av_z dv_z = dx \Rightarrow 2a \sqrt{\frac{x}{a}} dv_z = dx$$

$$x = av_z^2 ; \quad dv_z = \frac{1}{2\sqrt{a}} \frac{dx}{\sqrt{x}}$$

se tiene que

$$kT = 2m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2\sqrt{a}} \frac{dx}{\sqrt{x}} \right] \exp(-x) \frac{x}{a}$$

$$= \frac{m}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x} \sqrt{x}$$

esta integral se puede realizar utilizando la función gamma [ver Ec. (A.2) apéndice A.0.1]

$$kT = \frac{m}{a\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2} \frac{m}{a}$$

con lo cual tenemos finalmente a en términos de cantidades de estado

$$a = \frac{m}{2kT} \quad (1.17)$$

la forma funcional completa de la distribución de velocidades en un gas ideal se obtiene de las ecuaciones (1.15), (1.16) y (1.17)

$$f(\mathbf{v}^2) = C^3 \exp[-a\mathbf{v}^2] = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp[-a\mathbf{v}^2]$$

$$f(\mathbf{v}^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\mathbf{v}^2\right] \quad (1.18)$$

de hecho la hipótesis de factorización (1.14) permite escribir la distribución de probabilidad para cada componente de la velocidad

$$f(v_i^2) = C \exp[-av_i^2] = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}v_i^2\right] ; \quad i = x, y, z \quad (1.19)$$

la relación (1.18) fué derivada por primera vez por Maxwell razón por la cual se denomina distribución de velocidades de Maxwell, válida para gases ideales. Las ecuaciones (1.18) y (1.19) pueden derivarse de primeros principios en el marco de la mecánica estadística.

1.8 Trabajo, presión y potencial químico

Es natural definir la cantidad de materia a través del número de partículas N . A nivel microscópico (atómico y molecular) una unidad muy utilizada conocida como **unidad atómica de masa** se define en la forma

$$1u = \frac{1}{12}m(^{12}C)$$

donde $m(^{12}C)$ es la masa del isótopo carbono 12. Esta uidad es amplimente utilizada debido a que la calibración de los espectrómetros de masa es particularmente sencilla para los compuestos de carbono. Para masas macroscópicas, se define el número de avogadro como el número de partículas de masa $1u$ contenidas en 1 gramo de sustancia

$$N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$$

a la cantidad de sustancia que contiene un número de partículas igual al número de avogadro, se le denomina una mol (asumiendo que consiste de una sola especie de átomo o molécula). Cuando el sistema consta de partículas de varias especies tendrá N_1, N_2, \dots, N_n partículas de las n diferentes especies. Definimos la fracción molar X en la forma

$$X_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}$$

dicha cantidad es una medida de la composición química de la sustancia, es inmediato que

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1$$

esta variable es intensiva y puede tomar diferentes valores en diferentes fases.

Por otro lado, la presión se define como la fuerza que actúa perpendicularmente sobre un área unidad

$$p = \frac{F_{\perp}}{A} \quad (1.20)$$

en el sistema MKS la unidad de presión es el pascal

$$[p] = Nm^{-2}$$

es fácil ver que la presión tiene las mismas unidades que la densidad de energía. De hecho, en muchos sistemas existe una relación simple entre la presión y la densidad de energía. El gas ideal es de nuevo un buen ejemplo, combinando las ecuaciones (1.4) y (1.13) se obtiene

$$\begin{aligned} p &= \rho kT = \rho \frac{2}{3} \langle \varepsilon_{kin} \rangle \\ p &= \frac{2}{3}e \quad ; \quad e \equiv \rho \langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{N \langle \varepsilon_{kin} \rangle}{V} = \frac{E_{kin}}{V} \end{aligned}$$

donde E_{kin} es la energía cinética de todas las partículas del gas. Por tanto, es claro que la presión de un gas ideal es $2/3$ de la densidad de energía cinética.

La presión al igual que la temperatura se puede medir localmente como suele ocurrir con las variables intensivas. Se puede tomar un área muy pequeña y medir la fuerza que el sistema ejerce sobre un lado del área. El otro lado del área debe estar mecánicamente aislado del sistema (como ocurre por ejemplo, en las paredes del recipiente). Al otro lado puede haber no obstante una presión de referencia p_0 (pero ejercida por un agente externo al sistema). Lo que se suele medir (por ejemplo en un barómetro) es la diferencia de presión $p - p_0$, donde p es la presión ejercida por el sistema y p_0 la presión interna del barómetro.

La energía en termodinámica (cinética o potencial) es otra importante variable de estado. En general en termodinámica juega un papel importante la energía total del sistema así como la energía por partícula E/N . Sin embargo, la energía promedio de las partículas microscópicas no es relevante en termodinámica ni podemos obtener información sobre la energía promedio de las partículas con argumentos termodinámicos.

En ciertos procesos es posible enlazar la energía con un trabajo macroscópico (una fuerza macroscópica y un desplazamiento macroscópico). Consideremos por ejemplo el trabajo realizado al comprimir un gas (venciendo la presión interna del mismo. En la Fig. ???, se observa un recipiente con una pared móvil (e.g. un émbolo) sobre la cual actúan las fuerzas \mathbf{F}_i (fuerza interna del gas) y \mathbf{F}_a (fuerza del agente externo) generando un desplazamiento ds de la pared móvil. Determinaremos un diferencial de trabajo

$$\delta W = -\mathbf{F}_i \cdot ds \quad (1.21)$$

en general (no solo para el gas ideal) \mathbf{F}_i es la fuerza ejercida por el sistema y ds un elemento lineal diferencial. El signo menos (1.21) se coloca para establecer la convención de definir como positiva la energía que se añade al sistema y como negativa la energía que se sustrae del sistema.

Volviendo al sistema de compresión del gas, en el equilibrio las fuerzas \mathbf{F}_i y \mathbf{F}_a se cancelan, y puesto que es una compresión, ds es paralelo a \mathbf{F}_a y antiparalelo a \mathbf{F}_i . Por tanto, el diferencial de trabajo (1.21) es positivo

$$\delta W = |\mathbf{F}_i| |ds| = pA ds > 0$$

por otro lado, teniendo en cuenta que se trata de una compresión, se tiene que $dV < 0$, ya que el volumen decrece, por tanto se tiene que

$$A ds = -dV \quad ; \quad dV < 0$$

con lo cual el diferencial de trabajo queda

$$\delta W = -p dV \quad (1.22)$$

es fácil verificar que la ecuación anterior también es válida para una expansión del gas. Hemos considerado solo el trabajo infinitesimal ya que la presión es función del volumen de modo que el cálculo del trabajo completo requiere una ecuación de estado para obtener $p(V)$.

Es una característica general que un trabajo infinitesimal (que adiciona o sustrae energía de un sistema) es el producto entre una cantidad de estado intensiva (en nuestro caso la presión) y el cambio de una cantidad de estado extensiva (en nuestro caso el volumen). Puede darse ejemplos adicionales de este hecho. Por ejemplo, si el sistema contiene una carga eléctrica q , esta carga genera un potencial eléctrico ϕ . Si queremos agregar otra carga con el mismo signo dq al sistema, debe realizarse un trabajo dado por

$$\delta W = \phi dq \quad (1.23)$$

donde el potencial eléctrico es la cantidad intensiva (definida localmente) que describe la resistencia del sistema a agregar la carga adicional (al igual que la presión es la resistencia en contra de la compresión). Nuevamente el trabajo es el producto de una cantidad intensiva, por el cambio de una variable extensiva (la carga). Nótese que de acuerdo con la convención de signo en (1.23), la adición de una carga del mismo signo que el potencial corresponde a trabajo realizado sobre el sistema.

Si en cambio nuestro sistema termodinámico tiene un momento dipolar eléctrico o magnético, tenemos que hacer trabajo para agregar otro dipolo al sistema. Este trabajo viene dado por

$$\delta W_{el} = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}_{el} \quad ; \quad \delta W_{mag} = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{D}_{mag}$$

en este caso los campos eléctrico y magnético (que se definen localmente) son las variables intensivas, mientras que $d\mathbf{D}$ denota el cambio en el momento dipolar total, el cual es una cantidad extensiva.

Un ejemplo muy importante es el trabajo necesario para adicionar otra partícula al sistema termodinámico. El sistema debe mantener el equilibrio cuando la partícula es agregada, de manera que no se puede simplemente

colocar a la partícula en reposo en el sistema. De hecho la partícula debe poseer una energía comparable a la energía promedio de todas las otras partículas. Definiremos

$$\delta W = \mu dN \quad (1.24)$$

como el trabajo necesario para cambiar el número de partícula en una cantidad dN . La cantidad intensiva de campo μ se denomina **potencial químico** y representa la resistencia del sistema a que una partícula sea agregada. La ecuación (1.24) se puede utilizar para definir y medir el potencial químico, al igual que la Ec. (1.23) nos permite medir el potencial eléctrico.

Si el sistema posee varias especies de partículas cada especie tendrá su correspondiente potencial químico μ_i , y dN_i denotará el cambio en el número de partículas de la i -ésima especie. La ecuación (1.24) continuará siendo válida para cada especie siempre y cuando partículas de diferente especie no interactúen entre sí.

Todas estas formas de trabajo se pueden convertir la una en la otra sin restricciones. Por ejemplo, se puede convertir energía eléctrica en mecánica y viceversa. Es posible levantar un peso con energía eléctrica o ganar energía eléctrica a partir de trabajo mecánico por medio de un generador (e.g. generador de Van der Graaff, máquina de Wintchur etc.). No hay en principio limitantes para que esta conversión no se pueda hacer al 100%. No obstante, en la realidad todo proceso de conversión genera algún tipo de disipación (pérdida de energía).

1.9 Calor y capacidad calorífica

R. J. Mayer (1842) fué el primero en caracterizar al calor como una forma de energía, con base en los trabajos de Rumford (1798) y Davy (1799). Es parte de nuestra experiencia diaria que el trabajo (de origen eléctrico, mecánico, químico etc.) hecho sobre un sistema con frecuencia aumenta la temperatura. Usaremos esta propiedad para definir la forma de energía denominada calor. Definiremos la cantidad de calor δQ transferida a un sistema que eleva su temperatura en una cantidad dT como

$$\delta Q = C dT \quad (1.25)$$

la constante C se denomina la **capacidad total calorífica** del sistema. La unidad de calor originalmente creada fué la caloría termoquímica, definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua desde $14.5^\circ C$ hasta $15.5^\circ C$.

Los experimentos de Joule (entre 1843-1849) pudieron determinar que una caloría era equivalente a 4.184 Joules de trabajo mecánico. En estos experimentos transfirió por agitación cierta cantidad de trabajo mecánico a un contenedor aislado con agua. Joule midió la correspondiente elevación de la temperatura del agua. El propio Joule y otros experimentos posteriores produjeron una cierta cantidad de calor por medio de un calentador de resistencia eléctrica.

Nótese que si bien el calor es una forma de energía, no es cualquier forma de energía. Por ejemplo, si realizamos trabajo sobre el contenedor de un gas de manera que el contenedor con el gas se mueve como un todo, puede verificarse que este trabajo no produce un aumento en la temperatura del gas, a pesar de que se transfiere energía al sistema (traducida en un aumento de energía cinética del sistema). Veremos más adelante, que esto está relacionado con el hecho de que este trabajo no contribuye a los procesos aleatorios en el gas.

Por el momento utilizaremos un imagen idealizada para ilustrar la diferencia entre calor y trabajo mecánico (así como su correspondiente transferencia de energía). Asumamos un sistema de partículas como en la figura ???a en donde todas las partículas están en trayectorias paralelas (ordenadas) de modo que sus momentos son paralelos y van todas en la misma dirección. La energía cinética de estas partículas se puede convertir en otras formas de energía por ejemplo desacelerando las partículas con una fuerza. Por ejemplo, si las partículas están cargadas, un campo uniforme retardante puede detener a todas las partículas extrayendo completamente la energía cinética, al menos en principio.

Por otro lado, la Fig. ???b muestra un sistema de partículas en el cual los momentos de tales partículas están aleatoriamente distribuidos en todas direcciones (y con diferentes magnitudes). Podemos decir que las partículas

se mueven en una forma completamente “desordenada” (comportamiento estadístico aleatorio). Es claro que no es tan simple extraer su energía cinética con algún dispositivo. Al ejercer una fuerza sobre las partículas algunas se aceleran y otras se desaceleran, de modo que no podemos extraer la energía cinética total del sistema.

Si el número de partículas en la gráfica ???b es pequeño, es posible crear una fuerza (o campo) dependiente de la posición de manera que desacelere todas las partículas y le entreguen toda su energía cinética al sistema generador del campo. Sin embargo, cuando tenemos por ejemplo 10^{23} partículas, esto es básicamente imposible⁷.

De hecho un sistema de partículas puede tener una mezcla de movimiento coherente y aleatorio. Por ejemplo, cuando empujamos un gas con un émbolo producimos un movimiento coherente (visible macroscópicamente), en un sistema de partículas en el cual originalmente el movimiento de sus partículas era completamente aleatorio. No obstante, el movimiento aleatorio no desaparece, pues las moléculas siguen teniendo movimiento en todas direcciones. Sin embargo, si definimos al eje Z en la dirección del movimiento, veremos que los momentos promedio de las moléculas se anulan en las direcciones X e Y , pero el promedio sobre Z es diferente de cero.

Por otra parte, si aplicamos sobre un contenedor de gas una fuerza que desplaza al sistema como un todo, vemos que el movimiento que aporta la fuerza es coherente y no tiene efecto significativo en el movimiento aleatorio de las moléculas. De lo anterior, debe tenerse en cuenta que aunque la temperatura es proporcional a la energía cinética promedio de las partículas del gas, este promedio debe calcularse en el sistema de referencia centro de masa (energía cinética interna), de lo contrario estaríamos afirmando que el movimiento del gas como un todo aportaría a la temperatura, en contradicción con lo discutido anteriormente.

De lo anterior se deduce que es considerablemente más simple convertir trabajo en calor (lo cual de hecho ocurre incluso espontáneamente) que obtener energía que se pueda emplear en trabajo útil a partir del calor. Los dispositivos diseñados para convertir calor en trabajo útil se denominan máquinas termodinámicas.

Volviendo a la relación (1.25), se observa que dado que la cantidad de calor δQ es extensiva y la temperatura es intensiva, entonces la capacidad calorífica C debe ser una cantidad extensiva. Es más conveniente sin embargo, definir una cantidad intensiva que denominaremos calor específico c , en la forma

$$C \equiv mc \quad (1.26)$$

siendo m la masa de la sustancia. La ventaja de las cantidades intensivas es que generalmente se pueden medir y caracterizar para determinadas sustancias, sin alusión a la cantidad de sustancia en la que se mide. También se puede medir el calor específico molar c_{mol} en la forma

$$C = nc_{mol} \quad ; \quad n = \frac{N}{N_A}$$

donde claramente n es el número de moles en la sustancia. En la definición (1.25) es importante tener en cuenta que la capacidad calorífica (y por tanto el calor específico) dependen de las condiciones externas bajo las cuales se realiza la transferencia de calor al sistema. En particular, es diferente realizar el proceso a presión constante que a volumen constante. De hecho, las capacidades caloríficas a presión constante y a volumen constante se denotan por c_p y c_V respectivamente. Más adelante, estudiaremos la relación entre c_p y c_V . De momento es importante tener en cuenta que la definición

$$c(H_2O) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

se realiza a presión constante.

1.10 La ecuación de estado de gases reales

En general solo algunas cantidades de estado son independientes (variables de estado), y las demás se pueden obtener de las primeras a través de ecuaciones de estado. Las ecuaciones (1.1) y (1.2) son buenos ejemplos de

⁷De hecho la termodinámica está hecha para estos sistemas de muchas partículas, al igual que la mecánica estadística.

ecuaciones de estado

$$PV = P_0V_0 ; T = const \quad (1.27)$$

$$V = \frac{T}{T_0}V_0 ; p = const \quad (1.28)$$

en particular la ley de gases ideales

$$pV = NkT \quad (1.29)$$

es un buen ejemplo de una ecuación de estado que contiene todas las variables relevantes, si bien solo es válida para gases diluïdos (baja presión). En esta ecuación la constante de Boltzmann se puede determinar midiendo la presión de un gas ideal a temperatura, número de partículas y volumen constantes (por ejemplo colocando el gas en un recipiente rígido y aislante). Es usual además utilizar $N = N_A$ i.e. una cantidad de partículas que nos dan una mol de gas, en tal caso se define

$$N_Ak = R = 8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

donde R se conoce como la constante del gas. La ecuación de estado se puede reescribir en la forma

$$\begin{aligned} pV &= \frac{N}{N_A} (N_Ak) T \\ pV &= nRT ; n \equiv \frac{N}{N_A} , R \equiv N_Ak \end{aligned} \quad (1.30)$$

donde n es el número de moles de gas y R la constante del gas.

A continuación, discutiremos algunos factores de corrección con respecto a la aproximación de gas ideal. Como ya se discutió, en termodinámica es usual plantear ecuaciones de estado como polinomios de alguna variable de estado. Corregiremos entonces la ecuación de estado del gas ideal en la forma

$$pV = NkT + B(T) p + C(T) p^2 + \dots \quad (1.31)$$

y trataremos de ajustar parámetros para generar una ecuación de estado que sea válida para presiones mayores. La primera aproximación obvia es tomar solo el término lineal en la expansión del virial (1.31). El término $B(T)$ se denomina primer coeficiente virial.

Por otro lado, podemos expandir la ecuación de estado de un gas real en términos de baja densidad en lugar de baja presión. Para ello se plantea la expansión virial dada por

$$pV = NkT + B'(T) \frac{N}{V} + C'(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \quad (1.32)$$

experimentalmente el ajuste de $B(T)$ muestra que muchos gases pueden describirse con el mismo coeficiente virial (ver Fig. ???), escalado con las principales cantidades características del potencial de interacción U_0 entre las partículas, como son el rango de interacción r_0 y la profundidad del potencial. Dos formas particulares de potenciales entre átomos de gases raros se ilustran en la Fig. ???.

Estos potenciales efectivos en general se van hacia cero para largas distancias entre partículas como debe ser (estadísticamente, nos referimos a grandes distancias promedio). Para distancias intermedias (del orde de r_0) el potencial tiene una región atractiva, y es fuertemente repulsivo a pequeñas distancias. La repulsión es causada por el traslapamiento entre las nubes electrónicas atómicas, siempre y cuando no sea posible un enlace químico entre los átomos (de lo contrario se produce un enlace que cambia la naturaleza de las partículas y de la sustancia). Bajo estas circunstancias, es razonable modelar los átomos como si fueran esferas rígidas con cierto volumen característico, determinado por los radios promedio de sus nubes electrónicas. Más allá de esta región los átomos sienten una fuerza atractiva conocida como **interacción de van der Waals**. Algunos gases simples como el Ar ,

o el N_2 exhiben este comportamiento. Las diferencias entre estos y otros gases similares son sus valores r_0 del alcance característico de la interacción y la profundidad U_0 del potencial (intensidad típica del potencial).

Puesto que el primer coeficiente virial tiene dimensiones de volumen, debemos encontrar gráficas similares para todos los gases que tienen el mismo comportamiento anterior si graficamos $B(T)$ normalizado al volumen molecular o atómico típico $B(T) \sim B(T)/r_0^3$ como función de la temperatura (que está íntimamente relacionada con la energía cinética de las partículas) normalizada con la intensidad típica de la interacción U_0 . De modo que se haría una gráfica de $B(T)/r_0^3$ versus kT/U_0 como muestra la Fig. ???, en tal figura se utilizan valores numéricos de $B(T)$ por métodos de la mecánica estadística (línea continua) para un potencial de Lennard-Jones. Los parámetros r_0 y U_0 se fijan para obtener un ajuste óptimo con los datos experimentales.

1.10.1 Modelo de gas de van der Waals

En 1873 van der Waals modeló una ecuación de estado para gases reales utilizando los siguientes razonamientos: La ecuación (1.29) para gases ideales desprecia el volumen propio o característico de las partículas por lo cual $V \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Por esta razón se introduce un factor de corrección sustituyendo la cantidad de estado V por $V - Nb$, siendo b el volumen característico o propio de una partícula del gas, con lo que hacemos es sustraer el volumen Nb que ocupan todas las partículas del gas. Por otro lado, en un gas ideal se desprecia la interacción entre las partículas la cual es principalmente atractiva⁸, es lógico pensar que esta atracción “frena” la expansión del gas (con respecto a la expansión de un gas ideal) generando una disminución en la presión.

Existe otro factor que produce una disminución de la presión con respecto al gas ideal. Consideremos por ejemplo un globo que contiene un gas con densidad de partículas N/V . En el interior del globo las fuerzas que actúan entre partículas serán cero en promedio debido a la isotropía del gas. Sin embargo, sobre la superficie ya no hay isotropía⁹ y las partículas sienten una fuerza efectiva en la dirección hacia el interior del globo que disminuyen la presión con respecto al gas ideal.

Para dar cuenta de esta disminución en la presión, sustituimos la presión del gas ideal p_{ideal} en la Ec. (1.29) por una presión corregida en la forma

$$p_{real} = p_{ideal} - p_0 \quad ; \quad p_0 > 0 \quad (1.33)$$

donde p_0 es llamada la presión interior. En virtud de la discusión anterior, p_0 no es simplemente una constante sino que depende de la distancia promedio entre partículas (que nos indica el valor de la interacción atractiva promedio) y de cuantas partículas hay en la superficie (de modo que se pueda determinar el efecto de la superficie en la disminución de la presión). Ambos efectos se pueden considerar como proporcionales a la densidad de partículas N/V . Es lógico pensar que p_0 sea una función creciente de N/V ya que al incrementarse esta cantidad disminuye la distancia promedio de las partículas con el correspondiente incremento en la magnitud de la interacción atractiva. Así mismo, el incremento de N/V produce un aumento en la densidad superficial de partículas en la frontera del gas con la pared con el correspondiente aumento del efecto de la superficie.

De hecho, las observaciones fenomenológicas se ajustan a una expresión de la forma

$$p_0 = a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (1.34)$$

con las consideraciones anteriores la ecuación de estado (1.29) para gas ideal se corrige en la forma

$$\left[p + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right] (V - Nb) = NkT \quad (1.35)$$

⁸Como ya se mencionó, las partículas a distancias menores que un radio típico de partícula experimentan interacción repulsiva. Sin embargo, las distancias promedio entre partículas son mucho mayores que un radio típico de una partícula ya que $Nb \ll V$. Por tanto, el número de partículas que está a una distancia menor (o del orden de) un radio típico de partícula son mucho menos que las que están a gran distancia, de manera que la interacción es casi toda atractiva.

⁹Por ejemplo, una dirección que apunta hacia el exterior es claramente distinta a una dirección que apunta hacia el interior del globo.

Sustancia	a ($\text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$)	b ($10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
H_2	0.01945	0.022
H_2O	0.56539	0.031
N_2	0.13882	0.039
O_2	0.13983	0.032
CO_2	0.37186	0.043

Table 1.1: Valores óptimos de los parámetros a y b , en la ecuación de estado de van der Waals (1.35), para diferentes sustancias.

donde a y b son constantes propias del material, usualmente medidas por mol en lugar de por partícula. Como ya se ha mencionado, las ecuaciones de estado no se construyen de primeros principios sino solo con argumentos de plausibilidad y la comparación con los experimentos. No obstante, es muy importante conocer en que región de los parámetros (cantidades de estado) es válida la ecuación en cuestión.

En la figura ???, se muestran gráficas de presión contra volumen a temperatura constante, utilizando la ecuación de van der Waals (1.35) y los mejores parámetros a y b para el agua tomados de la tabla 1.1. Se puede ver que hay una predicción errónea para bajas temperaturas y ciertos volúmenes para los cuales la presión resulta negativa, esta predicción se debe a que la presión interna es demasiado grande en estas regiones. Adicionalmente, se observa que incluso en algunas regiones de presión positiva la presión disminuye con la disminución del volumen, regiones en las cuales el sistema es inestable y tiende a comprimirse espontáneamente a un volumen más pequeño (dominancia de la interacción atractiva). En la tabla 1.1 se colocan algunos valores típicos de a y b

No obstante, la ecuación de vander Waals (1.35) es mejor de lo que se ve a priori y de hecho es útil cuando se examina la transición de fase gas-líquido.

Para altas temperaturas y bajas densidades, la ecuación de van der Waals se convierte en la ecuación del gas ideal¹⁰. Puede observarse en la tabla 1.1, que los valores de b son correcciones relativamente pequeñas del volumen molar de un gas ideal a 0°C

$$V_{mol}^{ideal}(0^\circ\text{C}) = 22.4 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

que es el volumen que ocupa una mol de gas ideal a 0°C y presión de 1 atm (o un pascal???)???

Es usual realizar una aproximación adicional en la ecuación de van der Waals, sustituyendo la densidad de partículas N/V (que da cuenta del efecto de presión interna) por su valor asociado al gas ideal. De la Ec. (1.3) para gas ideal tenemos

$$\frac{N}{V} \simeq \frac{p}{kT}$$

y sustituyendo esta expresión en la ecuación (1.35) de van der Waals, tenemos

$$\left[p + \frac{p^2}{(kT)^2} a \right] (V - Nb) = NkT \quad (1.36)$$

que se puede escribir en la forma

$$pV = \frac{NkT}{1 + \frac{pa}{(kT)^2}} + pNb \quad (1.37)$$

para altas temperaturas y bajas presiones se tiene que

$$\frac{pa}{(kT)^2} \ll 1 \quad (1.38)$$

¹⁰ Altas temperaturas significan altas energías cinéticas de las partículas i.e. mucho mayores que la energía de interacción, de modo que esta última se vuelve despreciable. La baja densidad aumenta la distancia promedio entre las partículas y por tanto la magnitud promedio de su interacción. Adicionalmente, la baja densidad también significa baja densidad superficial de las partículas que colisionan con las paredes, disminuyendo el efecto de superficie sobre la presión.

y utilizando la expansión

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x + \dots \quad ; \quad x \ll 1$$

la ecuación (1.37) se puede aproximar a

$$pV = NkT + N \left(b - \frac{a}{kT} \right) p + \dots \quad (1.39)$$

comparando las ecuaciones (1.31) y (1.39) vemos que la ecuación de van der Waals a bajas presiones y altas temperaturas se puede expresar como una expansión virial con

$$B(T) = N \left(b - \frac{a}{kT} \right) \quad (1.40)$$

Para altas temperaturas el coeficiente virial determinado a partir de la ecuación de van der Waals se aproxima a Nb , que determina el volumen propio de las partículas. De la Ec. (1.40) es claro que $B(T) = 0$ cuando $kT = a/b$, y que para bajas temperaturas ($kT \rightarrow 0$) el coeficiente $B(T)$ se vuelve fuertemente negativo [el límite $kT \rightarrow 0$ está en clara contradicción con la aproximación (1.38) bajo la cual las ecuaciones (1.39) y (1.40) son válidas]. Por supuesto, se puede mejorar la aproximación (1.38) tomando términos de más alto orden en $pa/(kT)^2$ de manera que se pueden obtener coeficientes más altos de la expansión virial.

1.11 Calor específico

El calor específico es una medida de la capacidad que tiene la sustancia de absorber energía en una forma estadísticamente distribuida. Esta capacidad depende en general de las condiciones externas bajo las cuales se realiza la transferencia de calor al sistema. Esta transferencia usualmente se realiza a presión constante (por ejemplo a presión de una atmósfera) para obtener c_p , o a volumen constante para obtener c_V . Estos calores específicos c_p y c_V se consideran funciones de las variables de estado T y p que son las que mejor se pueden controlar experimentalmente. Para gases muy diluidos a muy baja presión estos calores específicos son prácticamente independientes de la presión y aproximadamente independientes de la temperatura. Esto es particularmente válido para gases raros. La figura ??? muestra c_V para bajas presiones de gases nobles.

Es claro que la capacidad de absorción de energía de un sistema se aumenta con el aumento de los grados de libertad de una partícula. Por ejemplo para gases monoatómicos las partículas tienen esencialmente movimiento traslacional¹¹. En tanto que las moléculas diatómicas tienen movimiento rotacional y vibracional, y estos modos son aún más diversos en moléculas poliatómicas.

Para presiones no muy bajas las capacidades caloríficas se vuelven dependientes de la presión. En la Fig. ??? se muestra c_p y c_V para la molécula de amonio en función de la temperatura para diferentes presiones. La línea de saturación corresponde a la transición de fase gas→líquido.

Cuando se adiciona cierta cantidad de calor δQ al sistema a presión constante, el sistema se expande (para mantener constante la presión). En consecuencia, el sistema no solo se calienta (es decir la energía absorbida no solo se distribuye estadísticamente como energía cinética y potencial de las partículas) sino que también se emplea para realizar trabajo mecánico (en la expansión) en contra de la presión exterior (usualmente la presión atmosférica). En otras palabras, el calor absorbido se emplea en una parte para dar energía cinética y potencial a las partículas y en otra parte para realizar trabajo mecánico en contra de la presión externa. Esto implica que un sistema puede en general almacenar una mayor cantidad de calor a presión constante que a volumen constante ya que a volumen constante no hay trabajo mecánico en el proceso. Por tanto, es de esperarse que $c_p > c_V$. La gráfica ??? es consistente con esta afirmación.

Adicionalmente, la Fig. ??? muestra que las capacidades caloríficas se incrementan fuertemente cuando nos aproximamos a la línea de saturación. desde la fase gaseosa hacia la fase líquida del amonio a presión constante

¹¹Es claro que un átomo también puede rotar e incluso vibrar pero estos modos tienen muy baja capacidad de absorción.

y temperatura decreciente. De hecho, cuando el calor específico se incrementa rápidamente (incluso divergiendo) como una función de la temperatura, es en general una señal de que nos aproximamos a una transición de fase.

Los calores específicos también se incrementan de manera continua cuando se incrementa la presión. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que cuando la presión (y por tanto la densidad) aumentan, las partículas estarán en promedio más próximas entre sí, de modo que se incrementa la fuerza promedio entre ellas. Por tanto, parte del calor adicionado se almacena en forma de energía potencial (no solo energía cinética de las partículas como ocurre a bajas presiones), generando un calor específico mayor a altas presiones (altas densidades).

Para los sólidos y líquidos usualmente es más viable medir experimentalmente c_P . En general, los líquidos poseen diversas dependencias de c_P con la presión y la temperatura, con algunas importantes excepciones como el mercurio y el agua para los cuales c_P es aproximadamente constante. Para los sólidos metálicos $c_p \simeq 25.94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, de modo que es constante sobre un rango muy amplio de temperaturas. Este hecho se puede explicar por argumentos de la mecánica estadística y se conoce como la ley de Dulong y Petit (1819).

Las capacidades caloríficas juegan un importante papel en termodinámica dado que se pueden determinar muy bien experimentalmente y pueden predecir muchas propiedades de los sistemas termodinámicos. Las mediciones de alta precisión de los calores específicos a muy bajas temperaturas han demostrado que muchas propiedades de la materia solo se pueden obtener utilizando mecánica cuántica y mecánica estadística cuántica.

Finalmente, realizaremos unos breves comentarios sobre la ecuación de estado asociada a una ecuación de gas ideal para sólidos¹². Fenomenológicamente, se puede establecer una ecuación de estado de la forma

$$V(T, p) = V_0 \{1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)\} \quad (1.41)$$

esta aproximación lineal (expansión polinómica cortada en el término lineal) es válida en cierto rango de las variables de estado que depende del sólido. Podemos tomar un volumen “inicial” o “volumen de referencia” dado por

$$V(T_0, p_0) = V_0$$

y las constantes α y κ están dadas por

$$\alpha = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=p_0} ; \quad \kappa = - \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T=T_0}$$

denominados coeficientes de expansión (a presión constante) y compresibilidad (a temperatura constante) respectivamente.

Para muchos materiales estos coeficientes son aproximadamente constantes y son del orden de

$$\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1} ; \quad \kappa \approx 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

esto implica que incluso pequeños cambios en la temperatura a cierto volumen constante pueden generar presiones muy altas o equivalentemente grandes fuerzas.

1.12 Procesos reversibles e irreversibles

La experiencia diaria nos muestra que en sistemas aislados un proceso evoluciona hasta alcanzar un estado de equilibrio. Sin embargo, estos procesos no se revierten en sí mismos de manera que se consideran irreversibles. Son muchos los procesos irreversibles que vemos en la vida diaria como por ejemplo la expansión de un gas a un volumen mayor, o los procesos de calentamiento por fricción. Por ejemplo, un péndulo que oscila amortigua sus

¹²Con esto se quiere decir que es una ecuación de estado para un gas dentro del sólido. Por ejemplo para metales, podemos considerar que el sólido consiste de una red cristalina de átomos inmersa en un conjunto de electrones de conducción que vagan libremente por el material (gas de electrones). Este gas de electrones de conducción puede ser muy diluido, pero interactúa con la red cristalina y con los electrones de valencia (electrones enlazados fuertemente a los átomos o moléculas del sólido), por lo cual no se comportan como un gas ideal puro.

oscilaciones debido a la fricción hasta quedar en reposo, con lo cual ha transformado su energía mecánica en calor transferido al medio en el que está inmerso. Sin embargo, un proceso en el cual un péndulo en reposo comience espontáneamente a oscilar tomando energía del medio (enfriando el medio externo), no ha sido observado. Estos procesos irreversibles están asociados a estados de no equilibrio al menos en algunas de sus etapas.

Por otro lado, procesos en los cuales todas sus etapas final inicial e intermedias están basada en estados de equilibrio, se denominan reversibles. Por supuesto, esta reversibilidad no puede ser exacta en todo el sentido de la palabra, ya que en un estado de equilibrio las variables de estado no cambian en el tiempo de modo que no puede haber evolución y por tanto no hay ningún proceso. Con cambios reversibles de estado queremos decir pequeños cambios (infinitesimales en el sentido estricto) de las variables de estado, donde el estado de equilibrio solo sufre un pequeño desvío, lo cual ocurre si estos cambios son lo suficientemente lentos comparados con el tiempo de relajación (o tiempo de respuesta) del sistema. Estos cambios de estado se denominan cuasi-reversibles. La importancia de los cambios reversibles de estado radica en que para cada pequeño paso del proceso el sistema está en un estado de equilibrio (cuasi-equilibrio) de modo que sus cantidades de estado están bien definidas, de manera que el cambio total de las variables de estado (en el proceso finito completo) se puede obtener integrando los pasos infinitesimales reversibles. Esto no es posible cuando el proceso es irreversible. De hecho, para procesos irreversibles al menos algunas de las etapas del proceso corresponden a estados de no equilibrio, en los cuales las cantidades de estado no tienen valores bien definidos.

1.13 Expansión isotérmica de gases

Si ponemos un contenedor de gas inmerso en un baño térmico que está a una temperatura dada (por ejemplo, un enorme reservorio de agua a temperatura T , que rodea al sistema y en equilibrio térmico con él) podemos realizar procesos isotérmicos i.e. procesos en los cuales la temperatura permanece constante.

En particular realizaremos una expansión isotérmica del gas desde el volumen V_1 hasta el volumen V_2 (asumimos $V_2 > V_1$). Originalmente, cuando el gas ocupar un volumen V_1 las fuerzas \mathbf{F}_a (del exterior sobre el pistón) y \mathbf{F}_i (del gas sobre el pistón) están equilibradas. Podemos por ejemplo remover la fuerza \mathbf{F}_a de modo que solo actúa la fuerza \mathbf{F}_i generando una rápida expansión del gas hasta el volumen V_2 . Durante este rápido proceso habrá diferencias entre las presiones locales, turbulencias, así como gradientes de densidad y temperatura. Este proceso ocurre espontáneamente, pero no es espontáneamente reversible. Puesto que las etapas intermedias son de no equilibrio, el proceso es irreversible.

Debido a que en los pasos intermedios no hay equilibrio, no podemos asociar valores a las cantidades de estado macroscópicas. Solo podemos asociar valores a estas cantidades de estado cuando el equilibrio sea restablecido. El trabajo hecho en la expansión sobre el sistema es cero siempre y cuando se use un pistón ideal sin masa (ya que la fuerza sobre el pistón sería cero al ser su masa cero y por tanto el trabajo realizado sobre él).

Por otra parte esta expansión isotérmica también se puede hacer de una forma reversible o más estrictamente cuasi-reversible. Supongamos que la fuerza \mathbf{F}_a decrece solo infinitesimalmente a cada pequeño paso y cuando se realiza uno de estos pasos se aguarda a que el sistema recupere el equilibrio en la nueva configuración (es decir debemos esperar un tiempo mayor o igual al tiempo de relajación del sistema). En este caso podemos definir valores para las cantidades de estado macroscópicas en cada paso intermedio. En consecuencia, podemos aplicar las ecuaciones de estado en cada etapa del proceso.

Por ejemplo, si expandimos isotérmicamente un gas ideal con un proceso cuasi-reversible, podemos asumir que

$$p = \frac{NkT}{V} \quad ; \quad T \text{ y } N \text{ constantes}$$

en cada etapa del proceso con el fin calcular el trabajo total realizado en la expansión del sistema

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \Delta W &= -NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ; \quad \text{proceso isotérmico gas ideal} \end{aligned} \quad (1.42)$$

en contraste con la expansión irreversible, en la expansión reversible el sistema ha hecho trabajo en contra de la fuerza externa \mathbf{F}_a . De hecho, este trabajo reversible es el máximo trabajo que se puede extraer del sistema. No es posible ganar más trabajo a partir de un sistema que con el trabajo reversible.

Por supuesto, las expansiones reales están entre los dos extremos i.e. entre la expansión completamente irreversible ($\Delta W = 0$) y la expansión completamente reversible ($\Delta W = -NkT \ln(V_2/V_1)$).

Las figuras ??? muestran los procesos irreversible cuasi-reversible e idealmente reversible. La figura ???a, nos muestra que en el caso irreversible solo es posible determinar los estados final e inicial, en tanto que en un proceso reversible todos los puntos en el plano $p - V$ que describen el proceso isotérmico pueden ser determinados. En el proceso cuasi-reversible se pueden determinar los puntos en cada paso para el cual esperamos por el equilibrio. Aunque los estados inicial y final son los mismos en el caso reversible e irreversible el trabajo realizado (balance de energía) es completamente diferente. De hecho el proceso irreversible desperdicia trabajo maximalmente.

En el caso de la compresión, el análisis es básicamente igual. Si mantenemos la condición de que $V_2 > V_1$ el trabajo realizado en la compresión para el proceso reversible será

$$\int_2^1 dW = - \int_{V_2}^{V_1} p dV = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

como es un proceso reversible, asumimos que la fuerza que se ejerce sobre el pistón se incrementa infinitesimalmente en cada paso. Si en cambio se empuja el pistón espontáneamente con gran fuerza, debe emplearse más trabajo que se consume en turbulencias y que finalmente se transfiere al baño térmico en forma de calor.

1.13.1 Ecuación de estado del gas ideal en un proceso isotérmico

Asumamos un proceso isotérmico reversible. Para dos estados diferentes del proceso se tiene que

$$p_1 V_1 = NkT_I \quad ; \quad p_2 V_2 = NkT_I$$

donde hemos tenido en cuenta que N es constante (no hay fugas del gas) y la temperatura T_I también lo es. Tenemos entonces que

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{proceso isotérmico gas ideal} \quad (1.43)$$

que coincide con la ley empírica de Boyle-Marriotte Ec. (1.1) Pág. 9.

1.14 Aspectos adicionales de los procesos reversibles e irreversibles

Vemos que el trabajo realizado en la expansión isotérmica de una gas depende de la forma en la cual el proceso se realice y no solo de los estados inicial y final. En general hay muchos ejemplos incluso de la cotidianidad en los cuales el trabajo realizado en un proceso así como el calor transferido dependen no solo de los estados inicial y final sino también de “el camino” para realizar el proceso. Esto implica que el trabajo y el calor no son adecuados para describir un estado macroscópico en forma única, de modo que **el trabajo y el calor no son cantidades de estado**¹³. Esto se manifiesta en la propiedad matemática de que el trabajo y el calor no son diferenciales exactas (o totales).

Cuando tenemos una cantidad de estado que depende de ciertas variables de estado (por ejemplo T , p , etc.) definimos una **función de estado**. Es una característica general que el número de variables de estado necesarias para determinar completamente el estado termodinámico de un sistema depende de los diferentes tipos de energía que el sistema puede absorber o emitir. Para muchos sistemas los posibles tipos de energía que se transfieren son el calor δQ , el trabajo mecánico δW_{mech} y la energía química δW_{chem} y a cada una de estas formas de energía se le asocia una variable de estado (e.g. T , V ó N) que son las variables que cambian cuando se transfiere alguna

¹³Nótese en particular que el trabajo y la transferencia de calor son procesos que implican un intervalo de tiempo y no se pueden definir instantáneamente. En cambio un estado (y las cantidades de estado que lo caracterizan) se definen en un tiempo fijo i.e. de forma instantánea.

de estas formas de energía¹⁴, y es suficiente determinar estas tres cantidades para fijar las demás cantidades de estado. No obstante, si por ejemplo el sistema contiene varias especies de partículas, a cada especie le corresponde un número N_i de partículas de modo que necesitamos más variables de estado.

1.15 Diferenciales exactas, inexactas e integrales de línea

Nos restringiremos por simplicidad a funciones de estado de dos variables

$$z = f(x, y)$$

sin embargo en muchos casos no se puede despejar cierta cantidad de estado a partir de la ecuación de estado de modo que tenemos que emplear ecuaciones implícitas

$$f(x, y, z) = 0$$

es una característica de las cantidades de estado y por tanto de las funciones de estado, que éstas dependan solo de los valores de las variables de estado y no del proceso o “camino” por el cual se haya llegado a estos valores. Si cambiamos las variables de estado desde sus valores x, y hasta sus nuevos valores $x + dx, y + dy$ (como ocurre en los cambios reversibles de estado), el cambio de z viene dado por

$$dz = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x dy$$

es usual en termodinámica denotar las variables fijas en la diferenciación parcial en la forma $|_x$ ó $|_y$ a pesar de ser un tanto redundante. Este proceso de fijar las variables se debe hacer con cuidado puesto que estas variables usualmente no son independientes sino que están relacionadas por las leyes de la termodinámica. Cuando se realiza un proceso de integración implícitamente se está asumiendo que las variables de estado x, y están bien definidas, en termodinámica esto implica que pasamos por estados sucesivos de equilibrio o cuasi-equilibrio.

A partir de la función de estado z y su diferencial

$$z = f(x, y) \quad ; \quad dz = df(x, y) = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x dy \quad (1.44)$$

escribiremos el diferencial en una notación más vectorial

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}$$

$$df(\mathbf{x}) = \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} \quad ; \quad \mathbf{x} \equiv \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad d\mathbf{x} \equiv \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}, \quad \nabla f(\mathbf{x}) \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \\ \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \end{pmatrix}$$

Estos diferenciales totales tiene la propiedad de que la función original asociada (función de estado en termodinámica) se puede obtener (excepto por una constante aditiva) por medio de una integral de línea a lo largo de una curva arbitraria

$$f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) = \int_C \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} \quad (1.45)$$

Donde la curva C conecta los puntos inicial $\mathbf{x}_0^T \equiv (x_0, y_0)$ y final $\mathbf{x}^T = (x, y)$. Si realizamos una representación paramétrica de la curva C con cierto parámetro t tal que

$$\mathbf{x} \equiv \mathbf{x}(t) \quad \text{con } t \in [a, b]$$

¹⁴La transferencia de calor está asociada a un cambio de temperatura, el trabajo mecánico a un cambio de volumen y la transferencia de energía química a un cambio en el número de partículas.

la integral de línea se expresaría en la forma

$$f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) = \int_a^b dt \nabla f(\mathbf{x}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \quad (1.46)$$

donde el integrando solo sería función del parámetro t .

Por otra parte, asumamos un diferencial no necesariamente exacto, parametrizado en la forma

$$\delta f \equiv \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} \quad (1.47)$$

siendo $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ una función vectorial. La notación δf indica que el diferencial puede no ser exacto, en contraste con la notación df que implica que el diferencial es exacto. Podemos realizar una integral de línea asociada a este diferencial en la forma

$$I_F \equiv \int_C \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} \quad (1.48)$$

que también se puede calcular paramétricamente en la forma

$$I_F = \int_a^b dt \mathbf{F}(\mathbf{x}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \quad (1.49)$$

La pregunta es bajo que condiciones (para la función $\mathbf{F}(\mathbf{x})$) la integración en las ecuaciones (1.48) y (1.49) es independiente del contorno y solo depende de los puntos inicial y final, o equivalentemente, cuando el diferencial asociado (1.47) es total o exacto.

En la mecánica clásica el trabajo es un diferencial total cuando la fuerza \mathbf{F} se puede deducir de una función escalar potencial $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})$. La existencia de un potencial es la condición necesaria y suficiente para que la integral (1.45) sea independiente del contorno¹⁵. Dado un diferencial arbitrario $\delta f \equiv \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$ este diferencial es completo o total si $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \nabla f(\mathbf{x})$ para cierta función escalar (potencial) $f(\mathbf{x})$. No obstante, la existencia (o no) de un potencial no es un criterio muy práctico, puesto que hayar una función escalar adecuada para funciones de estado dadas puede ser una tarea complicada o aún más complejo demostrar que no existe cuando el diferencial no es total. Una condición necesaria y suficiente para que una función vectorial $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ tenga un potencial asociado [y por tanto que su diferencial asociado (1.47) sea exacto] es

$$\nabla \times \mathbf{F} = 0 \Rightarrow \quad (1.50)$$

$$\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} = 0 \quad (1.51)$$

nótese que empleando la condición $\mathbf{F} = \nabla f(\mathbf{x})$ en las ecuaciones (1.51) se obtiene

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial z \partial y} = 0; \quad \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial z \partial y} = 0; \quad \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial z \partial y} = 0$$

que simplemente establece que las derivadas parciales se pueden intercambiar lo cual se garantiza automáticamente para funciones totalmente diferenciables. Por tanto, para un diferencial dado $\mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$ (con un número arbitrario de variables), la validez de la Ec. (1.51) es condición necesaria y suficiente para que dicho diferencial sea exacto.

1.16 Ejemplos de diferenciales exactas e inexactas

1.16.1 Un diferencial no exacto

Consideremos el diferencial

$$\delta f = yx \, dx + x^2 dy \quad (1.52)$$

¹⁵Al menos la suficiencia de esta condición se puede ver comparando la Ec. (1.45) que proviene de un diferencial exacto con la Ec. (1.48) que proviene de un diferencial arbitrario.

donde usamos la notación δf en lugar de df para indicar que este cambio infinitesimal no es necesariamente una diferencial exacta. El diferencial (1.52) puede ser parametrizado como

$$\begin{aligned}\delta f &\equiv \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = yx \, dx + x^2 \, dy \\ \mathbf{F} &\equiv (yx, x^2) \quad ; \quad d\mathbf{x} \equiv (dx, dy)\end{aligned}$$

calculando

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial(yx)}{\partial y} - \frac{\partial x^2}{\partial x} = x - 2x = x \neq 0$$

esta cantidad es diferente de cero en general. Por tanto, el diferencial definido en (1.52) no es exacto.

1.16.2 Un diferencial exacto

Consideremos el diferencial

$$\delta f = y \, dx + x \, dy \tag{1.53}$$

$$\delta f \equiv \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} \quad ; \quad \mathbf{F} \equiv (y, x) \quad ; \quad d\mathbf{x} \equiv (dx, dy) \tag{1.54}$$

en este caso

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial x} = 0$$

en este caso es posible encontrar (excepto por una constante) la función escalar $f(x, y)$ que nos genera el diferencial total df en la Ec. (1.53). Para encontrarla, integraremos a lo largo del siguiente contorno (ver Fig. ???)

$$C_1 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + t(x - x_0) \\ y_0 + t(y - y_0) \end{pmatrix} \quad ; \quad t \in [0, 1] \tag{1.55}$$

de la ecuación paramétrica (1.46) tenemos que

$$\begin{aligned}f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_0^1 dt \, \nabla f(\mathbf{x}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \\ f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_0^1 dt \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \right) \cdot \left(\frac{dx(t)}{dt}, \frac{dy(t)}{dt} \right)\end{aligned} \tag{1.56}$$

de las Ecs. (1.53) y (1.55) tenemos

$$\frac{\partial f}{\partial x} = y \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x \tag{1.57}$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = (x - x_0) \quad ; \quad \frac{dy(t)}{dt} = (y - y_0) \tag{1.58}$$

con lo cual la Ec. (1.56) queda

$$\begin{aligned}f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_0^1 dt \, (y(t), x(t)) \cdot ((x - x_0), (y - y_0)) \\ f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_0^1 dt \, \{y(t) (x - x_0) + x(t) (y - y_0)\}\end{aligned}$$

y utilizando de nuevo (1.55) tenemos

$$\begin{aligned}f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_0^1 dt \, \{[y_0 + t(y - y_0)] (x - x_0) + [x_0 + t(x - x_0)] (y - y_0)\} \\ &= y_0 (x - x_0) + \frac{1}{2} (y - y_0) (x - x_0) \\ &\quad + x_0 (y - y_0) + \frac{1}{2} (x - x_0) (y - y_0) \\ f(x, y) - f(x_0, y_0) &= xy - x_0 y_0\end{aligned} \tag{1.59}$$

de modo que

$$f(x, y) = xy + c_0$$

podemos verificar que

$$\left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_y = y \quad ; \quad \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x = x \quad (1.60)$$

y de las ecuaciones (1.53) y (1.60) se encuentra que

$$\delta f(x, y) = df(x, y) = y dx + x dy = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dy + \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x dx$$

que coincide con la Ec. (1.44). Cambiamos la notación a df para indicar que es un diferencial exacto.

Adicionalmente, podemos verificar que el mismo resultado se obtiene utilizando otra curva C_2 que se ilustra en la figura ???. La curva completa C_2 es la suma de una trayectoria horizontal seguida de una trayectoria vertical que se puede describir en la forma

$$C_2 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{cases} \begin{pmatrix} t \\ y_0 \end{pmatrix} & t \in [x_0, x] \\ \begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix} & t \in [y_0, y] \end{cases} \quad (1.61)$$

de las ecuaciones (1.46) y (1.61)

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) &= \int_a^b dt \nabla f(\mathbf{x}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \\ &= \int_{x_0}^x dt \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_{y=y_0} \cdot \left(\frac{dx(t)}{dt}, \frac{dy(t)}{dt} \right) \Big|_{y=y_0} \\ &\quad + \int_{y_0}^y dt \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_x \cdot \left(\frac{dx(t)}{dt}, \frac{dy(t)}{dt} \right) \Big|_x \\ &= \int_{x_0}^x dt (y_0, x) \cdot (1, 0) + \int_{y_0}^y dt (y, x) \cdot (0, 1) \\ &= \int_{x_0}^x dt (y_0, t) \cdot (1, 0) + \int_{y_0}^y dt (t, x) \cdot (0, 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_{x_0}^x dt (y_0 \cdot 1 + t \cdot 0) + \int_{y_0}^y dt (t \cdot 0 + x \cdot 1) \\ &= y_0(x - x_0) + x(y - y_0) \\ f(x, y) - f(x_0, y_0) &= xy - x_0y_0 \end{aligned}$$

que coincide con (1.59). La curva C_2 resulta conveniente en muchos casos.

1.17 Conversión de diferenciales inexactas en exactas: Factor integrante

Es posible construir una diferencial exacta a partir de una diferencial no exacta

$$\delta f \equiv \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$$

multiplicando por una función apropiada $g(\mathbf{x})$. La determinación de esta función requiere resolver un sistema de ecuaciones diferenciales parciales. Sea

$$df = g(\mathbf{x}) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$$

el diferencial total “corregido”. La condición necesaria y suficiente (1.51) para que el nuevo diferencial sea exacto, se puede generalizar a n variables y nos da

$$\frac{\partial}{\partial x_i} [g(\mathbf{x}) F_k(\mathbf{x})] = \frac{\partial}{\partial x_k} [g(\mathbf{x}) F_i(\mathbf{x})] ; \quad i \neq k ; \quad i, k = 1, 2, \dots, n \quad (1.62)$$

donde $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ es una n -upla dada de modo que las ecuaciones (1.62) determinan la función desconocida $g(\mathbf{x})$, la cual se conoce como **factor integrante**. Es obvio que estas ecuaciones solo son no-triviales para $i \neq k$.

1.17.1 Ejemplos de factor integrante

Consideremos el diferencial no exacto dado por la Ec. (1.52)

$$\delta f \equiv \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = yx \, dx + x^2 \, dy \quad (1.63)$$

la idea es encontrar el factor integrante para que el nuevo diferencial

$$df \equiv g(\mathbf{x}) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = g(x, y) yx \, dx + g(x, y) x^2 \, dy$$

sea exacto. Para ello, debe cumplirse la relación (1.62) con $n = 2$

$$\frac{\partial}{\partial x} [g(x, y) x^2] = \frac{\partial}{\partial y} [g(x, y) yx] \quad (1.64)$$

que se reduce a una sola ecuación diferencial parcial para $g(x, y)$. Utilizaremos un ansatz de separación de variables

$$g(x, y) = g_1(x) g_2(y) \quad (1.65)$$

insertando este ansatz en la ecuación (1.64) resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} [g_1(x) g_2(y) x^2] &= \frac{\partial}{\partial y} [g_1(x) g_2(y) yx] \\ g_2(y) \left[x^2 \frac{dg_1(x)}{dx} + 2xg_1(x) \right] &= xg_1(x) \left[g_2(y) + y \frac{dg_2(y)}{dy} \right] \end{aligned}$$

y dividiendo por $xg_1(x)g_2(y) \neq 0$, obtenemos

$$\begin{aligned} x \frac{1}{g_1(x)} \frac{dg_1(x)}{dx} + 2 &= 1 + \frac{y}{g_2(y)} \frac{dg_2(y)}{dy} \\ x \frac{1}{g_1(x)} \frac{dg_1(x)}{dx} + 1 &= \frac{y}{g_2(y)} \frac{dg_2(y)}{dy} \end{aligned}$$

dado que el miembro izquierdo solo depende de x y el derecho solo de y , la igualdad para todo x, y solo es posible si cada miembro de la igualdad es una constante

$$x \frac{1}{g_1(x)} \frac{dg_1(x)}{dx} + 1 = C = \frac{y}{g_2(y)} \frac{dg_2(y)}{dy} \quad (1.66)$$

la ecuación para x se resuelve en la forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_1(x)} \frac{dg_1(x)}{dx} &= \frac{C-1}{x} \Rightarrow \frac{d \ln g_1(x)}{dx} = \frac{C-1}{x} \Rightarrow d \ln g_1(x) = (C-1) \frac{dx}{x} \\ \ln g_1(x) &= (C-1) \ln x + K_1 = \ln x^{C-1} + K_1 \Rightarrow e^{\ln g_1(x)} = e^{\ln x^{C-1} + K_1} \\ g_1(x) &= e^{K_1} x^{C-1} \end{aligned} \quad (1.67)$$

similarmente para y en la Ec. (1.66) se obtiene

$$\begin{aligned}\ln g_2(y) &= C \ln y + K_2 \\ g_2(y) &= e^{K_2} y^C\end{aligned}\quad (1.68)$$

sustituyendo las Ecs. (1.67) y (1.68) en (1.65) la solución es

$$g(x, y) = K x^{C-1} y^C ; \quad K \equiv e^{K_1} e^{K_2} \quad (1.69)$$

donde las constantes C , K_1 y K_2 son arbitrarias. Por tanto escogeremos $C = 0$, $K_1 = -K_2$ para obtener¹⁶

$$g(x, y) = \frac{1}{x} \quad (1.70)$$

finalmente de las Ecs. (1.63) y (1.70) obtenemos el nuevo diferencial

$$g(\mathbf{x}) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = y dx + x dy$$

que coincide con el diferencial (1.53) el cual ya verificamos que era exacto.

Consideremos el diferencial

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = (x^2 - y) dx + x dy \quad (1.71)$$

primero verificamos si el diferencial es exacto o no

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial (x^2 - y)}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial x} = -2 \neq 0$$

de modo que el diferencial no es exacto. Calcularemos la integral de línea para diferentes trayectorias. De la Ec. (1.46) tenemos

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_0^1 dt \left\{ [x^2(t) - y(t)] \frac{dx(t)}{dt} + x(t) \frac{dy(t)}{dt} \right\} \quad (1.72)$$

para la trayectoria C_1 de la figura ???, tenemos que

$$C_1 = \begin{cases} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2t+1 \\ 1 \end{pmatrix} & t \in [0, \frac{1}{2}] \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2t \end{pmatrix} & t \in [\frac{1}{2}, 1] \end{cases} \quad (1.73)$$

y la integral de línea queda

$$\begin{aligned}\int_{C_1} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= 2 \int_0^{1/2} dt [(2t+1)^2 - 1] + \int_{1/2}^1 2dt \times 2 = \left(\frac{1}{3} + 1\right) + 2 \\ \int_{C_1} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \frac{10}{3}\end{aligned}$$

Ahora realizamos la integral sobre la trayectoria (ver Fig. ???)

$$C_2 = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t+1 \\ t+1 \end{pmatrix} ; \quad t \in [0, 1] \quad (1.74)$$

¹⁶Nótese que solo la existencia de $g(\mathbf{x})$ es relevante. No requerimos que la solución sea única.

de la ecuación (1.74), la integral (1.72) queda en la forma

$$\begin{aligned}\int_{C_2} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \int_0^1 dt \left\{ [(t+1)^2 - t - 1] \cdot 1 + (t+1) \cdot 1 \right\} \\ &= \int_0^1 (t+1)^2 dt \\ \int_{C_2} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \frac{7}{3}\end{aligned}$$

Realicemos la integración sobre una tercera curva C_3 dada por (ver Fig. ???)

$$C_3 = \begin{cases} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2t+1 \end{pmatrix} & t \in [0, \frac{1}{2}] \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2t \\ 2 \end{pmatrix} & t \in [\frac{1}{2}, 1] \end{cases} \quad (1.75)$$

sobre la trayectoria (1.75) la integral de línea (1.72) nos da

$$\begin{aligned}\int_{C_3} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \int_0^{1/2} (2 \times 1) dt + \int_{1/2}^1 [(2t)^2 - 2] \times 2 \\ \int_{C_3} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \frac{4}{3}\end{aligned}$$

vemos que las tres integrales de línea realizadas sobre los mismos puntos inicial y final pero sobre diferentes trayectorias dan diferentes resultados en virtud de que el diferencial no es exacto.

Ahora procederemos a calcular el factor integrante $g(x, y)$ para convertir a (1.71) en una diferencial exacta. De las ecuaciones (1.62) y (1.71) se obtiene que

$$\frac{\partial}{\partial y} [(x^2 - y)g(x, y)] - \frac{\partial}{\partial x} [xg(x, y)] = 0$$

usamos el ansatz de separación de variables

$$g(x, y) = g_1(x)g_2(y)$$

con lo cual se obtiene

$$(x^2 - y)g_1(x)\frac{dg_2(y)}{dy} - xg_2(y)\frac{dg_1(x)}{dx} = 2g_1(x)g_2(y)$$

dividiendo por $g_1(x)g_2(y) \neq 0$, (ya que asumimos que el factor integrante es no-trivial), se tiene

$$(x^2 - y)\frac{d}{dy} \ln g_2(y) - x\frac{d}{dx} \ln g_1(x) = 2$$

puede verse que la condición

$$\frac{d}{dy} \ln g_2(y) = 0 \quad (1.76)$$

tiene que cumplirse, par que existan funciones $g_1(x)$ y $g_2(y)$ de manera que el lado izquierdo iguale al derecho para todo x, y . Nos queda entonces

$$\begin{aligned}-x\frac{d}{dx} \ln g_1(x) &= 2 \Rightarrow \frac{d}{dx} \ln g_1(x) = -\frac{2}{x} \Rightarrow d \ln g_1(x) = -\frac{2}{x} dx \\ \ln g_1(x) &= -2 \ln x + K \Rightarrow \ln g_1(x) = \ln x^{-2} + K \\ g_1(x) &= Cx^{-2} ; C = e^K\end{aligned}$$

podemos elegir $g_2(y) = 1$ [que claramente satisface (1.76)], de modo que el factor integrante queda

$$g(x, y) = x^{-2} \quad (1.77)$$

el diferencial (1.71) se convierte en

$$\begin{aligned} g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \frac{1}{x^2} (x^2 - y) dx + \frac{x}{x^2} dy \\ g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \left(1 - \frac{y}{x^2}\right) dx + \frac{1}{x} dy \end{aligned} \quad (1.78)$$

puede verificarse que el nuevo diferencial es exacto

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_x}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(1 - \frac{y}{x^2}\right) = -\frac{1}{x^2} \\ \frac{\partial F_y}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{1}{x^2} \end{aligned}$$

en particular, puede verificarse que las integrales de línea bajo los tres contornos de la Fig. ??? son iguales. De las ecuaciones (1.71), (1.73) y (1.77) la integral sobre C_1 nos da

$$\begin{aligned} \int_{C_1} g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \int_0^{1/2} \left[1 - \frac{1}{(2t+1)^2}\right] 2 dt + \int_{1/2}^1 \frac{1}{2} \cdot 2 dt \\ &= \frac{3}{2} - \int_0^{1/2} \frac{2 dt}{(2t+1)^2} = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \\ \int_{C_1} g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= 1 \end{aligned}$$

de las ecuaciones (1.71), (1.74) y (1.77) la integral sobre C_2 nos da

$$\int_{C_2} g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_0^1 \left\{ \left(1 - \frac{1}{t+1}\right) + \frac{1}{t+1} \right\} dt = 1$$

finalmente, las ecuaciones (1.71), (1.75) y (1.77) nos dan la integral sobre C_3

$$\begin{aligned} \int_{C_3} g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \int_0^{1/2} 1 \times 2 dt + \int_{1/2}^1 \left(1 - \frac{2}{(2t)^2}\right) 2 dt \\ &= 2 - \int_{1/2}^1 \frac{dt}{t^2} = 2 + 1 - 2 \\ \int_{C_3} g(x, y) \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= 1 \end{aligned}$$

de modo que la integral de línea sobre los tres contornos tiene el mismo valor como se esperaba.

Debido al carácter exacto del diferencial, existe una función primitiva que genera dicho diferencial. Para encontrar tal función primitiva realizaremos una integral de línea desde un punto inicial (x_0, y_0) hasta un punto final (x, y) , utilizando un camino conveniente ya que el resultado no depende del camino. Una trayectoria adecuada es

$$C = \left(\begin{array}{c} x(t) \\ y(t) \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} t \\ \frac{y-y_0}{x-x_0} (t-x_0) + y_0 \end{array} \right) ; \quad t \in [x_0, x]$$

la función primitiva $f(x, y)$ debe cumplir

$$\begin{aligned}
 f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \int_{x_0}^x dt \left\{ 1 - \frac{1}{t^2} \left[\frac{y - y_0}{x - x_0} (t - x_0) + y_0 \right] + \frac{1}{t} \frac{y - y_0}{x - x_0} \right\} \\
 &= \int_{x_0}^x dt \left\{ 1 + \frac{1}{t^2} \left[\frac{y - y_0}{x - x_0} x_0 - y_0 \right] \right\} \\
 &= x - x_0 - \left[\frac{y - y_0}{x - x_0} x_0 - y_0 \right] \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right) \\
 &= x - x_0 + \left[\frac{(y - y_0) x_0 - y_0 (x - x_0) x - x_0}{x - x_0} \frac{x - x_0}{x x_0} \right] \\
 &= x - x_0 + \frac{y - y_0}{x} - \frac{y_0}{x_0} + \frac{y_0}{x} \\
 f(x, y) - f(x_0, y_0) &= \left(x + \frac{y}{x} \right) - \left(x_0 + \frac{y_0}{x_0} \right)
 \end{aligned}$$

de modo que la primitiva (excepto por una constante que se puede añadir) está dada por

$$f(x, y) = x + \frac{y}{x}$$

por diferenciación se puede ver que esta es la primitiva correcta para la ecuación (1.78).

Chapter 2

Las leyes de la termodinámica

Un sistema de partículas posee una energía cinética total que es la suma de energías cinéticas asociadas a cada partícula, más una energía potencial de interacción entre los pares de partículas. La suma de estas energías se denomina la energía propia del sistema

$$U = E_k + E_p$$

por supuesto, las fuerzas externas sobre el sistema pueden dar o extraer energía del sistema, la energía total sobre el sistema será entonces la suma de la energía propia más la energía asociada al trabajo realizado por la fuerzas externas

$$E = U + E_{ext} = E_k + E_p + E_{ext} \quad (2.1)$$

es usual referirnos al sistema de referencia del centro de masa del sistema de partículas. La energía propia medida con respecto al sistema de referencia en el centro de masa se denomina energía interna del sistema. En general nos referiremos a la energía interna del sistema en lugar de la energía propia a menos que se indique lo contrario. El principio de conservación de la energía válido para sistemas microscópicos y macroscópicos nos dice que la energía total de un sistema aislado es constante. Por ejemplo, la energía total en (2.1) no será en general constante ya que hay trabajo realizado por fuerzas externas y por tanto el sistema no es aislado. Si en cambio el sistema es aislado tenemos que $E_{ext} = 0$ y la energía interna sería un constante de movimiento.

Para un sistema termodinámico, la división realizada en la Ec. (2.1) no es la más adecuada. Más bien, se divide la energía en dos términos: uno correspondiente a un trabajo mecánico (es decir atribuible a una fuerza macroscópica y una trayectoria macroscópica coherentes) y otra energía estadísticamente (aleatoriamente) distribuída sobre las partículas y que no puede construirse como un trabajo macroscópico (calor).

Ya mencionamos que R. J. Mayer (1842) fué el primero en establecer que el calor es una forma de energía. La percepción más microscópica del calor como una energía estadísticamente distribuída entre las partículas del sistema fué establecida por Clausius en 1857, introduciendo la teoría cinética de los gases ideales.

Para establecer el principio de conservación de la energía para un sistema termodinámico, debemos considerar el trabajo realizado por (o sobre) el sistema así como el calor intercambiado con los alrededores. Si el sistema macroscópico es aislado, entonces la energía total será la energía interna del sistema como ya se discutió, y dicha energía interna será una constante de movimiento. No obstante, si el sistema puede intercambiar trabajo y/o calor con sus alrededores, el cambio en la energía interna para un cambio de estado (reversible o irreversible) estará dado por la suma del trabajo δW y calor δQ intercambiados con los alrededores

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2.2)$$

la ecuación (2.2) es la expresión de **la primera ley de la termodinámica**. El trabajo y el calor intercambiado pueden depender del proceso específico y no solo de los estados inicial y final. Por tanto, sus cambios infinitesimales no son necesariamente diferenciales exactas, por ello utilizamos la notación δ en lugar de dQ ó dW . Por otro lado, el cambio de energía total es independiente del “camino” en el espacio de estados y solo depende de los estados

inicial y final. Por tal razón, para los cambios infinitesimales de la energía interna enfatizamos que forman un diferencial exacto con la notación dU .

Es importante enfatizar que el trabajo se puede escribir en la forma $\delta W_{rev} = -p dV$ solo si el proceso es reversible. Hemos visto que para procesos irreversibles puede ocurrir que $\delta W_{irr} = 0$. Lo mismo ocurre para la expresión $\delta Q_{rev} = C_V dT$ que solo vale para procesos reversibles. En contraste, la Ec. (2.2) es válida para procesos reversibles o irreversibles.

Nótese que si en la primera ley de la termodinámica Ec. (2.2), alguno de los factores a la derecha es cero, automáticamente el otro se convierte en diferencial exacta ya que coincidiría con dU que es exacta. Si $\delta W = 0$, el intercambio de calor δQ se vuelve integrable $\delta Q = dQ = dU$. Similarmente, si $\delta Q = 0$, el trabajo se vuelve integrable $\delta W = dW = dU$.

Hay varias formas equivalentes de expresar la primera ley de la termodinámica, si bien la esencia de esta ley nos dice que en el balance de energía de un sistema el intercambio de trabajo junto con el intercambio de calor dan el cambio total de energía del sistema. Esta es la forma de la primera ley basada en los trabajos de R.J. Mayer y J.P. Joule.

Escribiremos tres formas equivalentes de la primera ley y demostraremos la equivalencia de todas ellas

1. La energía interna U de un sistema es una función de estado, lo cual significa que el contenido total de energía de un sistema es siempre el mismo para un estado macroscópico dado.
2. No hay móviles perpetuos de primera clase. Un móvil perpétuo de primera clase es una máquina que genera energía permanentemente, pero que no cambia sus alrededores. Es una máquina que además de generar trabajo ininterrumpidamente¹, realiza ese trabajo de manera efectiva sin una fuente de energía
3. El cambio de energía interna para un cambio infinitesimal arbitrario de estado es un diferencial total.

Veamos la equivalencia entre estas tres afirmaciones Si dU es un diferencial total entonces cualquier proceso se puede escribir como la diferencia entre los estados final e inicial de una primitiva, la cual actuaría como función de estado. Hemos probado $1 \Rightarrow 3$. Lo recíproco también es cierto, ya que si parto de una función de estado (primitiva) es automático que su diferencial asociada es exacta de modo que $3 \Rightarrow 1$.

Por otro lado si asumimos que 2) es falso habría material de trabajo para un proceso termodinámico donde la energía sería siempre generada, aunque después de un tiempo el sistema llegue a su estado inicial. Esto contradice el hecho de que un diferencial exacto sea tal que el proceso evaluado con su primitiva es independiente de la trayectoria (al volver al estado inicial el cambio en la energía interna tendría que ser cero). Hemos probado $\sim 2) \Rightarrow \sim 3)$ o equivalentemente $3) \Rightarrow 2)$. Así mismo esto contradice que U sea una función de estado de modo que $\sim 2) \Rightarrow \sim 1)$ o equivalentemente $1) \Rightarrow 2)$. Se deja al lector demostrar que $2) \Rightarrow 1)$ o que $2) \Rightarrow 3)$. Demostrar una sola es suficiente para demostrar la equivalencia completa entre las tres afirmaciones.

2.1 Energía interna y diferencial exacta para el gas ideal

Calcularemos la energía interna de un gas ideal utilizando los resultados obtenidos de la teoría cinética del gas ideal en la sección 1.6. De la ecuación de estado del gas ideal junto con las Ecs. (1.12, 1.13) Pág. 12 vemos que

$$pV = NkT = \frac{2}{3}N \langle \varepsilon_{kin} \rangle \quad ; \quad \frac{3}{2}kT = \langle \varepsilon_{kin} \rangle$$

donde $\langle \varepsilon_{kin} \rangle$ es la energía cinética promedio por partícula. Puesto que en un gas ideal se desprecia la energía de interacción entre las partículas, la energía del sistema es puramente cinética de modo que $\langle \varepsilon_{kin} \rangle$ es también la energía total promedio por partícula. Ahora bien, puesto que la energía interna U estadísticamente es la energía promedio total del sistema, se tiene que

$$U = N \langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2}NkT \tag{2.3}$$

¹Esta primera condición la cumple en buena aproximación por ejemplo, nuestro sistema solar.

a continuación determinaremos el valor del calor específico a volumen constante. Consideremos un gas ideal en un contenedor con volumen constante V y que está inmerso en un baño térmico de temperatura T . Asumamos que hay un intercambio de energía con el exterior (baño térmico), de modo que el gas sufre un cambio dT en su temperatura², de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, tenemos que

$$dU = \delta W + \delta Q$$

ahora bien, el trabajo intercambiado con el exterior es cero ya que el volumen es constante en el proceso (i.e. tenemos un proceso isocórico)

$$\delta W = -p dV = 0 \quad , \quad V = \text{const}$$

en consecuencia, solo hay intercambio de calor y por tanto $\delta Q = dU$ de modo que $\delta Q \equiv dQ$ se vuelve una diferencial exacta y por tanto puede integrarse

$$dU = \delta Q \equiv dQ \tag{2.4}$$

A partir de la definición de calor Ec. (1.25) Pág. 16 y del carácter isocórico del proceso, tenemos que

$$dU = C_V(T) dT \tag{2.5}$$

siendo $C_V(T)$ la capacidad calorífica a volumen constante. Para gases diluidos el calor específico es constante en un amplio rango de temperaturas como se discutió en la sección 1.11. Con esta suposición podemos integrar (2.5) para obtener

$$U(T) - U(T_0) = C_V(T - T_0) \tag{2.6}$$

si además suponemos que la capacidad calorífica total es proporcional al número de partículas, obtenemos

$$U(T) - U(T_0) = N c_V(T - T_0) \tag{2.7}$$

donde c_V es el calor específico por partícula dle gas ideal, por otro lado de la Ec. (2.3) tenemos que

$$U(T) - U(T_0) = \frac{3}{2} N k (T - T_0) \tag{2.8}$$

comparando las Ecs. (2.7) y (2.8) obtenemos

$$c_V = \frac{3}{2} k \quad ; \quad C_V = N c_V = \frac{3}{2} N k \tag{2.9}$$

nótese que la medida del calor específico nos permite determinar la energía interna de los gases reales a través de la Ec. (2.5), la cual es válida en general y no solo para gases ideales. Esto muestra una importancia práctica de la medida del calor específico. En muchos casos, es posible identificar el calor específico a volumen constante con la cantidad

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

en virtud de que la Ec. (2.5) se satisface para procesos isocóricos. Por otro lado, la ecuación (2.7) posee un uso mucho más amplio del esperado, ya que muchos materiales poseen un calor específico constante en un amplio rango de temperaturas. Por esta razón la Ec. (2.7) también es válida por ejemplo para metales y gases reales siempre que no se consideren intervalos demasiado grandes de temperatura.

²Recordemos que el baño térmico se considera lo suficientemente grande como para asumir que sus variables de estado (e.g. la temperatura) no se afectan por su intercambio de energía con el gas.

2.2 Procesos adiabáticos para gases ideales

Estudiaremos procesos para gases ideales en los cuales el gas no intercambia calor con los alrededores. Estos procesos sin intercambio de calor se denominan procesos adiabáticos. Podemos realizar un proceso adiabático encerrando el gas en un recipiente que sea aislante térmico. En general los buenos aislantes eléctricos suelen ser buenos aislantes térmicos ya que el intercambio de calor (al igual que el transporte eléctrico) se realiza mayoritariamente a través de los electrones de conducción.

Encontraremos primero la relación entre la temperatura y el volumen de un gas ideal en un proceso adiabático y cuasi-estático. Utilizando la primera ley de la termodinámica (2.2) con $\delta Q = 0$ y $\delta W_{rev} = -pdV$ (proceso reversible), se tiene que

$$dU = \delta W_{rev} = -pdV$$

Si se realiza trabajo sobre el sistema comprimiéndolo de modo que $dV < 0$, el contenido de energía del sistema se incrementa en la cantidad

$$dU = -p dV > 0 \quad ; \quad dV < 0 \quad (2.10)$$

de la Ec. (2.3) sabemos que para un gas ideal (también para $dV \neq 0$) se tiene que

$$dU = C_V dT \quad ; \quad C_V = \frac{3}{2}Nk \quad (2.11)$$

con lo cual obtenemos una relación entre dT y dV para cambios adiabáticos del volumen de un gas ideal, combinado las ecuaciones (2.10) y (2.11)

$$C_V dT = -p dV \quad (2.12)$$

y utilizando la ecuación de estado (1.3) del gas ideal se tiene³

$$\begin{aligned} C_V dT &= -\frac{NkT}{V} dV \\ \frac{C_V}{Nk} \frac{dT}{T} &= -\frac{1}{V} dV \end{aligned}$$

Puesto que C_V se puede considerar constante en un amplio rango de temperaturas, podemos integrar esta ecuación desde el estado inicial (T_0, V_0) hasta el estado final (T, V)

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} &= -\int_{V_0}^V \frac{1}{V'} dV' \\ \frac{C_V}{Nk} \ln \frac{T}{T_0} &= -\ln \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

por supuesto el número N de partículas del gas también se considera constante. Teniendo en cuenta que para el gas ideal $C_V = (3/2)Nk$, se obtiene

$$\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} = \ln \frac{V_0}{V} \Rightarrow \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = \ln \frac{V_0}{V}$$

con lo cual obtenemos la primera ecuación adiabática para el gas ideal

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = \frac{V_0}{V} \quad (2.13)$$

³En la definición de calor Ec. (1.25) pág. 16, se supuso que a volumen constante o a presión constante, el incremento de temperatura se debe solo al intercambio de calor (de modo que en tal ecuación se emplea C_V o C_p respectivamente). Por otro lado, la Ec. (2.12) nos dice que hay incremento de temperatura sin intercambio de calor (ya que el proceso es adiabático), esto se debe a que el proceso no se hace ni a presión constante ni a volumen constante.

por otro lado también es de interés encontrar una relación entre T y p para un proceso adiabático en un gas ideal. Para ello debemos realizar un proceso desde un estado inicial (T_0, p_0) hasta un proceso final (T, p) . Partiendo de la ecuación de estado (1.3) obtenemos

$$\begin{aligned} V &= \frac{NkT}{p} \Rightarrow dV = d\left(\frac{NkT}{p}\right) \\ dV &= -\frac{NkT}{p^2}dp + \frac{Nk}{p}dT \end{aligned} \quad (2.14)$$

sustituyendo (2.14) en (2.12) se tiene que

$$\begin{aligned} C_V dT &= -p dV = -p \left[-\frac{NkT}{p^2}dp + \frac{Nk}{p}dT \right] \\ C_V dT &= \frac{NkT}{p}dp - NkdT \\ (C_V + Nk) dT &= \frac{NkT}{p}dp \end{aligned}$$

y usando de nuevo $C_V = (3/2) Nk$ para el gas ideal resulta

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{2}Nk + Nk\right) \frac{dT}{T} &= Nk \frac{dp}{p} \Rightarrow \\ \frac{5}{2} \frac{dT}{T} &= \frac{dp}{p} \end{aligned} \quad (2.15)$$

realizando un proceso reversible desde el estado inicial (T_0, p_0) hasta el estado final (T, p) integramos a ambos lados de la Ec. (2.15) para obtener

$$\begin{aligned} \frac{5}{2} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} &= \int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'} \Rightarrow \frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} = \ln \frac{p}{p_0} \\ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} &= \frac{p}{p_0} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Finalmente, encontraremos una relación entre p y V para un proceso adiabático en un gas ideal. De la ecuación (1.3) del gas ideal se tiene

$$\begin{aligned} d(NkT) &= d(pV) \Rightarrow \\ dT &= \frac{1}{Nk} [pdV + Vdp] \end{aligned} \quad (2.17)$$

sustituyendo (2.17) en (2.12) y con $C_V = 3/2Nk$ resulta

$$\begin{aligned} \left[\frac{3}{2}Nk\right] \left[\frac{1}{Nk} (pdV + Vdp)\right] &= -p dV \\ 3pdV + 3Vdp &= -2p dV \Rightarrow 3Vdp = -5p dV \\ \frac{dp}{p} &= -\frac{5}{3} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

y realizando un proceso reversible (i.e. integrable) desde el estado (p_0, V_0) hasta el estado (p, V) obtenemos

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'} &= -\frac{5}{3} \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = \frac{5}{3} \ln \frac{V_0}{V} \\ \frac{p}{p_0} &= \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \end{aligned} \quad (2.18)$$

recopilando (2.13), (2.16) y (2.18) obtenemos las ecuaciones de estado para un proceso adiabático en un gas ideal

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{V_0}{V} ; \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} = \frac{p}{p_0} ; \frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \quad (2.19)$$

nótese que las ecuaciones (2.19) han permitido eliminar una variable de la ecuación general de estado del gas ideal debido a que se trata de un proceso específico (adiabático). Lo mismo ocurre para procesos a igual temperatura (isotérmicos), a igual presión (isobáricos) o igual volumen (isocóricos). Más adelante veremos que los procesos adiabáticos reversibles también conservan otra cantidad de estado denominada entropía de manera que también son isentrópicos.

También puede verse que debido a la tercera de las Ecs. (2.19) $pV^{5/3} = \text{const}$, las curvas adiabáticas (isentrópicas) en un diagrama pV son más inclinadas (de mayor pendiente) que las curvas isotérmicas, para las cuales se cumple la ley de Boyle y Mariott ($pV = \text{const}$) Ec. (1.1) Pág. 9.

2.3 Comparación de trabajo y calor en procesos reversibles e irreversibles

La primera ley es una manifestación de la conservación de la energía y por tanto se cumple independientemente de que el cambio de estado sea reversible o irreversible.

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr} \quad (2.20)$$

en el ejemplo de la expansión isotérmica del gas ideal vimos que el valor absoluto del trabajo realizado es mayor para un proceso reversible que para un proceso irreversible. Similarmente, el trabajo requerido para un proceso irreversible (compresión irreversible) es siempre mayor que para un proceso reversible. En la mayoría de los casos se cumple que (teniendo en cuenta el signo)

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -p dV \quad (2.21)$$

así mismo, en un proceso irreversible el valor absoluto del calor radiado por el sistema (negativo) es siempre mayor que en un proceso reversible y menos calor es requerido

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} \quad (2.22)$$

lo cual se sigue de la Ec. (2.20) teniendo en cuenta que $\delta W_{irr} > \delta W_{rev}$ y que dU es el mismo si los procesos reversible e irreversible están asociados a los mismos estados inicial y final. El ejemplo de la sección 1.13 ilustra la validez de estas relaciones.

Podemos decir entonces que dados los mismos estados inicial y final, un proceso reversible requiere el menor trabajo o produce el mayor trabajo respectivamente, mientras que para un proceso irreversible una parte del trabajo es siempre convertida en calor que se irradia fuera del sistema (contabilizada con signo negativo). Más adelante veremos que para el proceso irreversible la entropía también aumenta y que este aumento es también irreversible.

2.4 Ciclo de Carnot y el concepto de entropía

Se denomina un **ciclo termodinámico** a un proceso en el cual un material de trabajo pasa por una serie de cambios de estado para volver al final al estado inicial. Puesto que de acuerdo con la primera ley de la termodinámica la energía interna es una función de estado, su cambio en un ciclo tiene que ser necesariamente cero

$$\oint dU = 0$$

o equivalentemente dU es una diferencial exacta y por tanto independiente del contorno. Si dicho ciclo produce trabajo utilizable, entonces una cierta cantidad de calor asociada (que se extrae del exterior) se ha convertido en este trabajo.

Comenzaremos estudiando un ciclo con el gas ideal como material de trabajo. Este ciclo presentado por Carnot en 1824 constituye el punto de partida de todas las ideas y conceptos que dan forma a la segunda ley de la termodinámica.

El ciclo de Carnot consta de 4 etapas que se ilustran en la Fig. ??? en un diagrama pV .

1. **Primera etapa:** Consta de una expansión isotérmica desde el volumen V_1 hasta el volumen V_2 a la temperatura constante T_h . Como vimos en la sección 1.13.1, Ec. (1.43), Pág. 24 en un proceso isotérmico se cumple la siguiente ecuación de estado

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad (2.23)$$

por otro lado vemos de la Ec. (2.11) Pág. 37 que la energía interna no cambia en un proceso isotérmico para un gas ideal (que es nuestro material de trabajo en este ciclo). Tenemos entonces que

$$\Delta U_1 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 = 0 \quad (2.24)$$

Sustituyendo la Ec. (1.42), Pág. 23 (válida para procesos isotérmicos) en la Ec. (2.24) nos queda

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.25)$$

que nos da la cantidad de calor que se intercambia con el baño térmico en la primera etapa del ciclo. Puesto que $V_2 > V_1$ se tiene que $\Delta Q_1 > 0$, indicando que se añade una cantidad de calor ΔQ_1 al gas a expensas del baño térmico.

2. **Segunda etapa:** Consta de una expansión adiabática del material de trabajo⁴ aislado desde el volumen V_2 al volumen V_3 . Como vimos en la sección 2.2, Ec. (2.13) una ecuación de estado para el gas ideal en un proceso adiabático está dada por

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2.26)$$

de la Ec. (2.26) y teniendo en cuenta que $V_3 > V_2$, vemos que en esta segunda etapa la temperatura cambia (desciende) desde T_h hasta T_c con $T_h > T_c$. puesto que $\Delta Q_2 = 0$ por la naturaleza adiabática del proceso, la primera ley combinada con la Ec. (2.11) nos dice que

$$\Delta W_2 = \Delta U_2 = C_V (T_c - T_h) \quad (2.27)$$

donde se ha tenido en cuenta que C_V es constante independiente de la temperatura y el volumen (de hecho $C_V = (3/2)Nk$ para un gas ideal). En este proceso si hay un cambio en la energía interna en virtud del cambio en la temperatura.

3. **Tercera etapa:** Ahora se comprime el sistema isotérmicamente desde el volumen V_3 hasta el volumen V_4 a la temperatura constante T_c (que es menor que la temperatura T_h de la primera etapa). Tenemos entonces una ecuación similar a la Ec. (2.23) de la primera etapa

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4} \quad (2.28)$$

⁴Esto implica que en la primera etapa el gas se sumerge en un baño térmico a temperatura T_h , de modo que el recipiente que contiene el gas permita el intercambio de calor. Para la segunda etapa debe añadirse algún recubrimiento aislante al recipiente, que impida el intercambio de calor con el exterior.

de nuevo no hay cambio en la energía interna en virtud de la naturaleza isotérmica del proceso, y se cumplen ecuaciones similares a (2.24, 2.25), de manera que

$$\Delta U_3 = \Delta W_3 + \Delta Q_3 = 0 \quad (2.29)$$

$$\Delta Q_3 = -\Delta W_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.30)$$

y puesto que $V_4 < V_3$ (compresión), se tiene que $\Delta Q_3 < 0$ de manera que el gas transfiere esta cantidad de calor al medio (pérdida de calor).

4. **Cuarta Etapa:** Finalmente, restauramos al sistema en su estado inicial mediante una compresión adiabática desde V_4 hasta el volumen original V_1 . La temperatura se incrementa de nuevo desde T_c hasta T_h y se aplica el análogo de la ecuación (2.26)

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{3/2} \quad (2.31)$$

y puesto que $\Delta Q_4 = 0$, también se cumple el análogo de la Ec. (2.27)

$$\Delta W_4 = \Delta U_4 = C_V (T_h - T_c) \quad (2.32)$$

Veamos el balance de energía interna en todo el proceso a partir de las Ecs. (2.24), (2.27), (2.29) y (2.32)

$$\Delta U_{tot} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0 + \Delta W_2 + 0 + \Delta W_4$$

$$\Delta U_{tot} = C_V (T_c - T_h) + C_V (T_h - T_c) = 0$$

de modo que $\Delta U_{tot} = 0$ como debe corresponder a un ciclo ya que U es una función de estado. Además, tenemos las ecuaciones (2.25) y (2.30) para el intercambio de calor con el baño térmico durante el ciclo (este intercambio solo ocurre en las etapas primera y tercera)

$$\Delta Q_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} ; \quad \Delta Q_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.33)$$

el intercambio total de calor está dado por

$$\Delta Q_{tot} = \Delta Q_1 + \Delta Q_3 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.34)$$

se deja al lector demostrar que esta suma es diferente de cero. Puesto que $\Delta U_{tot} = 0$, tenemos entonces que $\Delta Q_{tot} = -\Delta W_{tot}$. El lector también puede verificar que el trabajo total ΔW_{tot} es el área definida por el ciclo completo en el diagrama pV de la Fig. ???.

Por otra parte, combinando las ecuaciones (2.26) y (2.31) resulta

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{-1} \quad (2.35)$$

y combinando las ecuaciones (2.33) y (2.35) resulta

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} &= Nk \left(\ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{V_4}{V_3} \right) = Nk \left[-\ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) + \ln \frac{V_4}{V_3} \right] = \\ \frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} &= 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

la cantidad $\Delta Q/T$ se conoce como el **calor reducido**. Si descomponemos un proceso de Carnot en partes infinitesimales, podemos escribir en lugar de la Ec. (2.36) la expresión

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (2.37)$$

donde en la expresión para el calor δQ_{rev} enfatizamos en que no es una diferencial exacta y que el ciclo que hemos seguido es reversible (de lo contrario no podríamos hacer el diagrama pV de la Fig. ???).

2.5 Ciclos reversibles y entropía

La importancia de la Ecuación (2.37)

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (2.38)$$

radica en que experimentalmente se ha observado que dicha ecuación es válida para todo proceso termodinámico cíclico reversible, y no solo para el ciclo de Carnot. De la expresión (2.38) vemos que el calor reducido infinitesimal $\delta Q/T$ es una diferencial exacta. Ahora bien, dado que δQ no es una diferencial exacta, podemos decir que el término $1/T$ es el factor integrante de la diferencial no exacta δQ .

Por ejemplo, si tomamos una integral sobre una curva cerrada como la de la figura ???, la podemos descomponer en dos caminos C_A y C_B como lo indica la figura, podemos escribir

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} &= \int_{C_A} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{C_B} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_A} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_B} \\ \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_A} - \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_B} \end{aligned}$$

y como esta integral cerrada es nula se tiene que

$$\begin{aligned} \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_A} - \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_B} &= 0 \\ \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_A} &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Big|_{C_B} \end{aligned}$$

mostrando que la integral es independiente del camino y solo depende de los puntos inicial y final como corresponde a una diferencial exacta.

Podemos ver que la Ec. (2.38) es independiente del contorno para un ciclo arbitrario (no necesariamente de Carnot) dividiendo el ciclo arbitrario en la Fig ??? en una secuencia de partes infinitesimales tipo Carnot y haciendo tender $N \rightarrow \infty$, como se ilustra en la Figura ???. Todas las partes punteadas se pasan dos veces con procesos vecinos, pero en dirección opuesta para cada proceso de modo que ellos no contribuyen. Para N suficientemente grande se puede aproximar la forma exacta del ciclo general por un ciclo de Carnot con la exactitud deseada. Ahora bien, dado que (2.38) se cumple para cada ciclo de Carnot también se cumplirá para la suma de todos los procesos y por tanto para un ciclo arbitrario.

De hecho está confirmado experimentalmente que $\delta Q_{rev}/T$ es una diferencial exacta no solo para un proceso reversible con un gas ideal sino para cualquier proceso reversible con cualquier sistema termodinámico. Equivalentemente podemos decir que el diferencial de calor reducido $\delta Q/T$ está asociado a una función de estado extensiva⁵. Dicha función de estado se denomina **entropía**.

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad , \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (2.39)$$

La ecuación (2.39) también se puede considerar una definición operacional. Podemos medir la cantidad de calor intercambiado en un proceso reversible por el sistema a una temperatura T . De esta forma podemos definir diferencias de entropía, aunque no la entropía absoluta.

2.5.1 Ciclo de Carnot y entropía

En un diagrama TS el ciclo de Carnot es un rectángulo ya que para las etapas 1 y 3 $T = const$ en tanto que para las etapas 2 y 4 $S = const$. Efectivamente, el ciclo de Carnot realiza un trabajo ΔW neto, puesto que el trabajo

⁵Puesto que T es intensiva y δQ es extensiva, se deduce que $\delta Q/T$ es extensiva.

de compresión en los pasos 3 y 4 es menor que el trabajo de expansión de las etapas 1 y 2. Esto se puede ver de las ecuaciones (2.25), (2.27), (2.30) y (2.32)

$$\begin{aligned}\Delta W &= \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4 \\ &= \left[-NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \right] + [C_V (T_c - T_h)] + \left[-NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \right] + [C_V (T_h - T_c)] \\ \Delta W &= -NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \\ \Delta W &= -Nk \left[T_h \ln \frac{V_2}{V_1} + T_c \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{-1} \right]\end{aligned}$$

y de la Ec. (2.35) resulta

$$\Delta W = -Nk (T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} = -(\Delta Q_1 + \Delta Q_3)$$

donde hemos tenido en cuenta de nuevo las Ecs. (2.25) y (2.30) en el último paso. Puesto que $T_h > T_c$ y $V_2 > V_1$ esta cantidad es negativa. Por tanto, ΔW es trabajo realizado por el gas. Una máquina de Carnot es una máquina termodinámica que transforma calor en trabajo. El trabajo realizado por la máquina aumenta con la diferencia de temperatura $T_h - T_c$ y con el cociente de compresión V_2/V_1 .

Ahora calcularemos la **eficiencia** de esta máquina, definida como el cociente entre el calor transformado en trabajo y el calor total absorbido

$$\eta \equiv \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1}$$

por otro lado la Ec. (2.36) se puede escribir como

$$\frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1} = -\frac{T_c}{T_h}$$

por tanto la eficiencia en función de las temperaturas queda

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (2.40)$$

de modo que la eficiencia aumenta con la diferencia de temperatura $T_h - T_c$. No obstante, no es posible evitar la pérdida de cierta cantidad de calor ΔQ_3 que se radia desde el sistema al baño térmico más frío (a temperatura T_c). Como consecuencia, la eficiencia (2.40) es considerablemente menor que uno. En conclusión, incluso para esta máquina ideal no es posible convertir todo el calor ΔQ_h en trabajo, excepto en el caso en el cual el baño térmico más frío tiene la temperatura $T_c = 0$ (o que el baño térmico más caliente tenga temperatura $T_h \rightarrow \infty$). Veremos que en principio no es posible construir una máquina termodinámica con mayor eficiencia que (2.40), y esta imposibilidad nos conduce a la segunda ley de la termodinámica.

2.6 Entropía y segunda ley

La entropía fué introducida por Clausius en 1850 y se define como

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

que se puede describir como la cantidad de calor que se intercambia reversiblemente a una temperatura T . Ya vimos en la sección 2.3, Ec. (2.22) Pág. 39, que el calor intercambiado en un proceso irreversible δQ_{irr} es siempre

menor (algebraicamente) que el calor δQ_{rev} intercambiado en un proceso reversible que involucra los mismos estados inicial y final que el correspondiente proceso irreversible

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS$$

Por otra parte, para un sistema aislado se tiene que $\delta Q_{rev} = 0$. Por tanto, la entropía es constante en un sistema aislado en equilibrio termodinámico⁶, además tiene un extremo ya que $dS = 0$. Los experimentos muestran que este extremo **es siempre un máximo**.

Por otro lado, todos los procesos irreversibles en sistemas aislados que llegan a un equilibrio están asociados a un incremento de la entropía hasta que la entropía asume su valor máximo que se obtiene cuando se alcanza el equilibrio. Este es el enunciado de la segunda ley de la termodinámica que se puede escribir en la forma

Segunda ley de la termodinámica: Para sistemas aislados en equilibrio se tiene que

$$dS = 0, \quad S = S_{max}$$

y para un proceso irreversible de un sistema aislado se cumple

$$dS > 0$$

Podemos decir que en un proceso irreversible el sistema “busca” un nuevo estado de equilibrio. Durante el proceso irreversible la entropía crece hasta alcanzar el máximo en el equilibrio. No obstante, si el sistema no es aislado es posible que la entropía decrezca por medio del intercambio de calor con los alrededores. En un sistema aislado $\delta Q = 0$ de modo que la entropía no puede decrecer y solo crece si el proceso termodinámico es irreversible. Ya hemos visto que la entropía es una cantidad extensiva, como lo es la energía interna y la cantidad de calor. Por tanto, cuando se intercambia calor a una temperatura dada T , la entropía es una cantidad análoga al volumen cuando se realiza trabajo de compresión en contra de la presión p . Esta analogía se ve más clara cuando escribimos dU en términos de cantidades de estado, lo cual por supuesto solo tiene sentido para cambios de estado reversibles

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - p dV + \mu dN + \phi dq + \dots \quad (2.41)$$

donde hemos tenido en cuenta que pueden haber otras formas de intercambio de energía, se ha colocado explícitamente trabajo asociado a la presión mecánica a energía química (cambio en el número de partículas) y energía eléctrica. Ya vimos que todo trabajo se puede escribir como el producto entre una variable intensiva (p, μ, ϕ) que se puede definir localmente por el cambio de una variable extensiva (V, N, q). La Ec. (2.41) nos muestra que para el calor intercambiado reversiblemente tenemos una estructura similar como el producto de una variable intensiva (temperatura) por el cambio de una variable extensiva (la entropía). A las variables extensivas S, V, N, q, \dots en la Ec. (2.41) se les conoce como variables naturales.

Por otra parte, la Ec. (2.41) también nos dice el número de variables de estado necesarias para determinar unívocamente un estado, que es justamente el número de términos en dicha ecuación, siempre y cuando no existan condiciones subsidiarias que el estado debe cumplir. Por ejemplo, la coexistencia de varias fases sería una condición adicional.

Dada la función de estado $U(S, V, N, q, \dots)$ en términos de las variables extensivas, la Ec. (2.41) nos indica que podemos determinar las variables intensivas por medio de las relaciones

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, q, \dots}; \quad -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, q, \dots}; \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, q, \dots}; \quad \phi = \left. \frac{\partial U}{\partial q} \right|_{S, V, N, \dots} \quad (2.42)$$

por tanto, es claro que el número de variables de estado independientes es el número de términos en (2.41) y que la función $U(S, V, N, q, \dots)$ tiene la información termodinámica completa del sistema. Por tal razón a dicha función se le conoce como **relación fundamental**. Las ecuaciones (2.42) son las ecuaciones de estado generadas por la relación fundamental.

⁶Requerimos la condición de equilibrio ya que definimos la entropía con calor intercambiado en un proceso reversible.

Genéricamente podemos decir que *las cantidades de estado extensivas son las derivadas de la relación fundamental con respecto a las variables extensivas asociadas.*

Inversamente, si partimos de un número suficiente de ecuaciones de estado del tipo (2.42) podemos determinar la relación fundamental $U(S, V, N, q, \dots)$ excepto quizás por algunas constantes de integración. Como la entropía también es una función de estado, ésta se puede escribir en términos de las otras variables extensivas

$$S = S(U, V, N, q, \dots) \quad (2.43)$$

el enunciado de la segunda ley nos muestra que la nueva variable de estado llamada entropía nos sirve para redefinir el concepto de equilibrio termodinámico. Podemos decir que **el estado de equilibrio se define como el estado de máxima entropía** $dS = 0$.

2.6.1 Entropía de un gas ideal

Determinaremos la entropía de un gas ideal con número de partículas constante como función de T y V . Asumiremos que solo se realiza trabajo mecánico de presión. Por tanto

$$dN = dq = \dots = 0$$

Para un cambio de estado reversible tenemos que

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - p dV \quad (2.44)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} \quad (2.45)$$

De la Ec. (2.3) y la ecuación de estado del gas ideal tenemos

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2}NkT \quad ; \quad pV = NkT \\ dU &= \frac{3}{2}Nk dT \quad ; \quad p = \frac{NkT}{V} \end{aligned} \quad (2.46)$$

sustituyendo (2.46) en (2.45) resulta

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + \frac{Nk dV}{V}$$

tomando un estado inicial con variables de estado (T_0, V_0) y llegando a una estado final (T, V) integramos esta ecuación

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V_0) &= \frac{3}{2}Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} = Nk \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} + \ln \frac{V}{V_0} \right] \\ S(T, V) - S(T_0, V_0) &= Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.47)$$

alternativamente esta ecuación, podemos escribirla en términos de C_V para el gas ideal, utilizando la Ec. (2.9) Pág. 2.9.

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S(T_0, V_0) + \frac{3}{2}Nk \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + Nk \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ S(T, V) &= S(T_0, V_0) + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + Nk \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Con un ejercicio similar calculamos la entropía en términos de T y p

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} d \left[\frac{NkT}{p} \right] \\ dS &= \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{p}{T} \left[\frac{dT}{p} - \frac{T}{p^2} dp \right] \\ dS &= Nk \left[\frac{5}{2} \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right] \end{aligned}$$

la integración entre el estado inicial (T_0, p_0) y el estado final (T, p) nos da

$$\begin{aligned} S(T, p) - S(T_0, p_0) &= Nk \left[\frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0} \right] = Nk \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} + \ln \frac{p_0}{p} \right] \\ S(T, p) - S(T_0, p_0) &= Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \end{aligned}$$

de modo que la entropía de un gas ideal se incrementa con la temperatura y el volumen.

Ahora asumamos que permitimos intercambio de partículas con el medio de modo que $dN \neq 0$. Por tanto de la Ec. (2.41) vemos que contribuye una nueva forma de energía (energía química), que debemos agregar en la Ec. (2.44)

$$dU = TdS - p dV + \mu dN \quad (2.49)$$

para lograr integrar esta ecuación debemos conocer la función de estado $\mu(N, V, T)$. Alternativamente, podemos proceder asumiendo que por su naturaleza extensiva, la entropía es proporcional al número de partículas N , por tanto

$$S(N, T, p) = Nk \left\{ s(T_0, p_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right\} \quad (2.50)$$

donde $s(T_0, p_0)$ es una función adimensional arbitraria que evaluamos en el estado de referencia (T_0, p_0) . Esta función se puede calcular por argumentos de la mecánica estadística.

De momento, hemos construido el concepto de entropía por argumentos termodinámicos y apelado a la experiencia para sustentar algunas propiedades de la entropía. Sin embargo, un enfoque microscópico nos permitirá dar una interpretación más clara a la entropía.

2.7 Interpretación microscópica de la entropía

Las consideraciones estadísticas permiten una visión más profunda de los fenómenos termodinámicos los cuales se establecen de una manera empírica. De hecho, la segunda ley de la termodinámica provee una importante conexión entre los enfoques estadísticos y fenomenológicos. De acuerdo con la segunda ley, todos los sistemas físicos aislados convergen a un estado de equilibrio donde las variables de estado no evolucionan temporalmente después de cierto tiempo de relajación. Adicionalmente, la segunda ley nos dice que este proceso no es reversible. Por ejemplo, si tenemos un gas en un volumen V_1 y lo expandimos a un volumen $V > V_1$ el gas ocupa homogéneamente todo el nuevo volumen disponible y se distribuye homogéneamente luego de un tiempo de relajación. Sin embargo, si el gas ocupa el volumen V no se aglutina espontáneamente en algún volumen más pequeño como V_1 . Por ejemplo, nunca se ha visto que un gas se aglutine espontáneamente en una esquina del contenedor, a pesar de que este fenómeno no contradice la ley de conservación de la energía (y por tanto, no contradice la primera ley de la termodinámica).

La entropía es precisamente la cantidad de estado que caracteriza unívocamente la tendencia de los sistemas aislados hacia el equilibrio. Procesos espontáneos en sistemas aislados tienden al equilibrio y en el periodo de

relajación están caracterizados por un incremento de la entropía. En el equilibrio la entropía asume su máximo valor y deja de cambiar.

Ludwig Boltzman en 1872 demostró que esta tendencia se podía explicar combinando la mecánica clásica con argumentos estadísticos, resultado conocido como teorema H . En esta sección realizaremos una descripción muy cualitativa de este teorema. La idea es que se puede asignar a un evento aleatorio arbitrario dado una medida para la probabilidad de que este evento ocurra. La función que predice esta probabilidad se denomina función H y se denomina función de incertidumbre. Boltzman demostró que la función de incertidumbre asociada con una distribución arbitraria de velocidades en el no equilibrio solo puede crecer o al menos permanecer constante en el tiempo. La distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann que es la distribución de velocidades en el equilibrio se caracteriza por un máximo de la función de incertidumbre. Esto implica que para la distribución de Maxwell-Boltzmann la predicción del momento de una partícula en un gas a una temperatura dada está asociada con la mayor incertidumbre. De la misma forma una distribución homogénea de las partículas en el espacio está ligado con la mayor incertidumbre con respecto a la predicción de las coordenadas de cada partícula (la uniformidad en la distribución nos dice que una partícula dada tiene prácticamente la misma probabilidad de estar en cualquier parte, de modo que su ubicación es impredecible). Otras funciones de distribución permitirían una mejor predicción. Por ejemplo, si todas las partículas estuvieran en una pequeña esquina del recipiente, sabemos que una partícula dada tiene una probabilidad casi unitaria de estar en esa región y una probabilidad casi cero de estar por fuera, lo cual aumenta el grado de predicción de la función de incertidumbre. De momento mencionaremos que hay una relación de proporcionalidad simple entre entropía y función de incertidumbre.

Una consecuencia importante del teorema H es que una distribución arbitraria de velocidades de partículas en el no equilibrio cambia después de un tiempo suficientemente grande a la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann que se mostró en la sección 1.7, y que ésta es la única función de distribución posible en el equilibrio. Muchos contemporáneos de Boltzmann consideraban que esto contradecía la invarianza con respecto a la inversión temporal. Este principio dice que si invertimos los momentos de todas las partículas en cierto estado final, el proceso se debe revertir. Por ejemplo, si la difusión de un gas se puede entender en términos puramente mecánicos, entonces debe poder aglutinarse el gas en la pequeña región del recipiente desde donde comenzó la difusión, si se invierten los momentos de todas las partículas del gas en un cierto instante. La solución de esta aparente contradicción yace en el carácter estadístico del modelo.

En mecánica clásica el estado de movimiento de un conjunto de N partículas está determinado unívocamente por los $6N$ grados de libertad (q_i, p_i) asociados a las posiciones y momentos de cada una de las N partículas en un tiempo dado. Al conjunto (q_i, p_i) se le denomina el **microestado** del sistema, el cual evoluciona en el tiempo. Cada microestado corresponde a un punto en el espacio $6N$ dimensional donde cada eje corresponde a un q_i o a un p_i . Este espacio cartesianizado de $6N$ dimensiones se denomina el **espacio de fase**. Por tanto al conjunto (q_i, p_i) que forma un microestado le corresponde un punto en el espacio de fase. Así mismo, la evolución temporal de un microestado corresponde a la evolución temporal de dicho punto, generando una trayectoria en el espacio de fase.

Consideremos ahora la difusión de un gas desde un microestado inicial $(q_i(t_0), p_i(t_0))$ hasta un estado final $(q_i(t_f), p_i(t_f))$ desde un volumen pequeño a uno mayor. Si tuviéramos la capacidad de revertir todos los momentos en este microestado final i.e. preparar un microestado $(q_i(t_f), -p_i(t_f))$ entonces el gas efectivamente se aglutina en el pequeño volumen inicial y el proceso completo se revierte. Sin embargo, para que el microestado $(q_i(t_f), -p_i(t_f))$ pueda surgir espontáneamente la probabilidad es absurdamente pequeña. Esto en virtud de que hay solo un punto en el espacio de fase (un solo microestado) que conduce a un revertimiento exacto del proceso. La gran mayoría de microestados⁷ que pertenecen al mismo macroestado⁷, conducen no obstante bajo inversión temporal a estados que no se pueden distinguir macroscópicamente del estado final (que sería la distribución de Maxwell-Boltzmann que se obtiene en el equilibrio). La suposición básica de la mecánica estadística es que todos los microestados con la misma energía total se pueden encontrar con la misma probabilidad. Esto significa que el

⁷Hay muchos microestados que conducen al mismo macroestado, es decir a los mismo valores (macroscópicos) de las variables termodinámicas. Esto se puede entender fácilmente teniendo en cuenta que estas cantidades macroscópicas provienen de ciertos valores promedio en lo microscópico y hay muchas distribuciones diferentes que pueden generar los mismos promedios.

único microestado $(q_i(t_f), -p_i(t_f))$ que genera reversión exacta es solo uno entre muchos otros microestados que tienen la misma probabilidad de existir.

Podemos ver por ejemplo que en el equilibrio termodinámico, los microestados continúan evolucionando en el tiempo y de hecho esta evolución puede ser drástica. Esto significa que muchos microestados conduce al mismo macroestado, ya que después de llegar al equilibrio barremos una enorme cantidad de microestados al evolucionar el tiempo, pero todos ellos están relacionados con el mismo macroestado puesto que las variables de estado (macroscópicas) no evolucionan en el tiempo. Todos estos microestados conducen en promedio a los mismos valores de presión, volumen, temperatura, etc. Denotaremos por Ω al número de microestados que podemos asociar con el mismo macroestado.

Ahora veremos que el número de microestados disponibles para un gas que ocupa un volumen V de manera homogénea es muchísimo mayor que el número de microestados compatibles con un volumen menor. Vamos a caracterizar el macroestado con el volumen V disponible para las N partículas. El número de microestados $\Omega(V)$ disponible para **una partícula**, es proporcional a V . Para verlo, observemos que en principio una partícula puede asumir todos los momentos posibles (independientemente del volumen que tenga disponible)

$$-\infty < p_i < \infty$$

y adicionalmente puede ocupar cualquiera de las coordenadas q_i dentro del volumen V . Ahora bien, el número de **celdas coordinadas** es proporcional al volumen V y por tanto lo será el número de microestados posibles. Para N partículas independientes entre sí (gas ideal), los números de microestados disponibles para cada partícula se tienen que multiplicar de manera que

$$\Omega(V) \propto V^N$$

ahora estimamos el correspondiente $\Omega(V/2)$ para un volumen de la mitad del tamaño del primero. Es claro que

$$\begin{aligned} \Omega\left(\frac{V}{2}\right) &\propto \left(\frac{V}{2}\right)^N = \frac{V^N}{2^N} \\ \Omega\left(\frac{V}{2}\right) &\approx \frac{\Omega(V)}{2^N} \end{aligned}$$

por tanto, el número de microestados disponibles es 2^N veces menor para el volumen $V/2$ que para el volumen V . Esto implica que la probabilidad de obtener un macroestado de volumen $V/2$ es 2^N veces menor que la probabilidad de obtener el macroestado con volumen V (donde el gas ocupa homogéneamente todo el volumen). Para un número macroscópico de partículas e.g. para un número N_A de ellas el factor de supresión es

$$\frac{1}{2^{N_A}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}}$$

por tanto la afirmación de imposibilidad de la segunda ley de la termodinámica de que el gas se pueda acumular en la mitad del volumen disponible, se convierte en una posibilidad en mecánica estadística, pero absurdamente pequeña. De hecho, si pensamos en la termodinámica como el límite de la mecánica estadística cuando $N \rightarrow \infty$, la posibilidad se vuelve cero. De hecho sería cero para cualquier volumen parcial ya que si $q < 1$, entonces $q^N \rightarrow 0$ para $N \rightarrow \infty$.

2.7.1 Microestados y entropía

El número de microestados Ω compatibles con un macroestado está relacionado con la entropía asociada al macroestado. Para verlo observemos que a mayor valor de Ω corresponde mayor probabilidad del macroestado asociado. Además el macroestado que corresponde al máximo Ω_{max} (máximo número de realizaciones en microestados) corresponde al macroestado de equilibrio termodinámico.

Por ejemplo, cuando el sistema empieza en un microestado bien definido (q_i, p_i) (e.g. con todas las partículas del gas en una esquina del recipiente) evoluciona en el tiempo en otros microestados, los diferentes microestados

por los cuales pasa en su evolución temporal pertenecen en general a diferentes macroestados (en no equilibrio) hasta que se alcanza el equilibrio, a partir de allí los microestados continúan evolucionando pero ya no cambia su macroestado asociado. Es decir después de un tiempo suficientemente largo, se observa solo el estado de equilibrio con una probabilidad casi unitaria. Esto significa que desde el punto de vista estadístico las desviaciones del estado de equilibrio posteriores al tiempo de relajación no son imposibles aunque si extremadamente improbables. De hecho para sistemas muy pequeños o sistemas en condiciones extremas (por ejemplo gases en el punto crítico) se pueden observar desviaciones del equilibrio en forma de **fluctuaciones**, que solo son apreciables bajo ciertas condiciones.

Podemos establecer una relación más estrecha entre entropía de una macroestado y el número de microestados asociados a dicho macroestado. Si tenemos dos sistemas estadísticamente independientes el número total Ω_{tot} de microestados compatibles es el producto de los números de cada sistema individual

$$\Omega_{tot} = \Omega_1 \Omega_2$$

adicionalmente, hemos visto que la entropía es una cantidad de estado extensiva que simplemente se adiciona para los dos sistemas parciales

$$S_{tot} = S_1 + S_2$$

también hemos concluído que la entropía S asume su valor máximo para el estado de equilibrio, así como el número de microestados compatibles Ω asume un máximo en el equilibrio. Si asumimos una relación uno a uno entre S y Ω

$$S = f(\Omega)$$

solo hay una función matemática que satisface simultáneamente las condiciones

$$S_{tot} = S_1 + S_2 \quad \text{y} \quad \Omega_{tot} = \Omega_1 \Omega_2$$

que es la función logaritmo. Se concluye entonces que

$$S \sim \ln \Omega$$

que es en realidad la relación fundamental entre la termodinámica y la mecánica estadística. En particular, nos conduce a que el macroestado termodinámico de equilibrio que equivale a máxima entropía es el macroestado con el mayor número de posibilidades microscópicas de realización de dicho macroestado.

En general incluso pequeñas desviaciones del estado de equilibrio reducen el número Ω de microestados compatibles tan drásticamente que estas desviaciones pueden ser observadas solo como pequeñas fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio como se ilustra en la siguiente sección.

2.8 Un ejemplo de fluctuaciones alrededor del equilibrio

Consideremos un gas en equilibrio con N partículas que llenan homogéneamente un contenedor de volumen V . Asumamos una partición de V en dos volúmenes V_1 y V_2 tal que $V_1 + V_2 = V$. La superficie que separa a los dos volúmenes es un lugar geométrico, no hay nada físicamente real separando los dos volúmenes, de modo que las partículas pueden cruzar libremente de un volumen al otro. Si en un instante dado N_1 es el número de partículas en el volumen V_1 y N_2 las que están en el volumen V_2 entonces

$$N_1 + N_2 = N$$

definiremos q_1 y q_2 las fracciones de cada volumen con respecto al volumen total

$$\frac{V_1}{V} = q_1, \quad \frac{V_2}{V} = q_2 \quad ; \quad q_1 + q_2 = 1$$

Como ya se mencionó, el número de microestados compatibles con el macroestado de N partículas en equilibrio en el volumen V , es proporcional a V^N . Utilizando la expansión binomial

$$(x_1 + x_2)^N = \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} x_1^K x_2^{N-K} ; \quad C_K \equiv \binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!} \quad (2.51)$$

tenemos que

$$\Omega_{tot}(N, V) \propto V^N = (V_1 + V_2)^N = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1} \quad (2.52)$$

$$C_{N_1} \equiv \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} ; \quad N - N_1 = N_2 \quad (2.53)$$

como los volúmenes V_1 y V_2 también tienen gas distribuido homogéneamente en equilibrio y con número de partículas N_1 y N_2 respectivamente, su número de microestados asociados al macroestado de equilibrio son

$$\Omega_1(N_1, V_1) \propto V_1^{N_1} ; \quad \Omega_2(N_2, V_2) \propto V_2^{N_2}$$

por otra parte si numeramos las partículas del gas

$$\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$$

es claro que el factor combinatorio C_{N_1} en (2.53), es el número de posibles formas de seleccionar N_1 partículas (que estarán dentro del volumen V_1) de la colección total de N partículas. El número correspondiente de microestados es proporcional a $V_1^{N_1}$. Similarmente, $V_2^{N_2} = V_2^{N-N_1}$ es proporcional al número de microestados asociados al volumen V_2 con N_2 partículas. Como ya se discutió, el número de microestados para una colección específica de N_1 partículas en V_1 será proporcional al producto $V_1^{N_1} V_2^{N_2} = V_1^{N_1} V_2^{N-N_1}$. Finalmente, puesto que hay C_{N_1} formas diferentes de agrupar las N partículas con la partición específica N_1 para V_1 y N_2 para V_2 se tiene que el número de microestados total asociado a una partición específica de N_1 partículas en V_1 y N_2 partículas en V_2 está dado por cada término en la sumatoria de la Ec. (2.52). Al sumar sobre todas las particiones de N con $N_1 + N_2 = N$ obtenemos todos los microestados asociados al sistema con N partículas en el volumen V , en consistencia con la Ec. (2.52).

Genéricamente podemos interpretar el término

$$\Omega(V_1, V_2, K, N) = \binom{N}{K} V_1^K V_2^{N-K}$$

como el número de microestados para el caso en el cual hay K partículas en V_1 y $N - K$ partículas en V_2 . Así mismo se puede interpretar

$$\begin{aligned} p_K &= \frac{\Omega(V_1, V_2, K, N)}{\Omega_{tot}(N, V)} = \frac{1}{V^N} \binom{N}{K} V_1^K V_2^{N-K} = \frac{1}{V^N} \binom{N}{K} (q_1 V)^K (q_2 V)^{N-K} \\ p_K &= \binom{N}{K} q_1^K q_2^{N-K} \end{aligned} \quad (2.54)$$

como la probabilidad de que hayan K partículas en el volumen V_1 y $N - K$ partículas en el volumen V_2 . A partir de la Ec. (2.54) se puede calcular el número promedio de partículas en el volumen V_1 , el cual se define como

$$\bar{K} \equiv \sum_{K=0}^N p_K K = \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} K q_1^K q_2^{N-K} \quad (2.55)$$

ahora recurrimos al artificio de escribir

$$Kq_1^K = q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} (q_1^K) \quad (2.56)$$

utilizando (2.56) y teniendo en cuenta la expansión binomial (2.51), el promedio (2.55) queda

$$\bar{K} \equiv q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} q_1^K q_2^{N-K} = q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} (q_1 + q_2)^N = Nq_1 (q_1 + q_2)^{N-1}$$

y recordando que $q_1 + q_2 = 1$, resulta

$$\bar{K} = Nq_1 \quad (2.57)$$

o equivalentemente

$$\frac{\bar{K}}{N} = \frac{V_1}{V}$$

de modo que en promedio habrá tantas partículas en el volumen ficticio V_1 como corresponde a la fracción V_1/V . Esto era de esperarse en virtud de la forma homogénea en que las partículas se distribuyen en el volumen V en el equilibrio. Mas interesante es el cálculo de las **fluctuaciones alrededor del promedio** y cabe también preguntarse por la probabilidad de encontrar un valor K que se desvíe del promedio \bar{K} . Para ello se puede graficar las probabilidades p_K como función de K , como se ilustra en la Fig. ????. El máximo en esta figura corresponde al valor promedio i.e. $K_{max} = \bar{K}$ en virtud de la simetría de la distribución.

Tomemos un ejemplo numérico con $N = 20$ y $q_1 = 0.6$. El valor promedio es $\bar{K} = 12$ partículas. Es lógico por tanto obtener una probabilidad apreciable de obtener valores cercanos al promedio como $K = 11$ ó $K = 13$ partículas. La manera más usual para medir el tamaño de las desviaciones con respecto al promedio es el cálculo de la desviación media cuadrática, la cual se define como

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta K)^2} &= \overline{(K - \bar{K})^2} = \sum_{K=0}^N p_K (K - \bar{K})^2 = \sum_{K=0}^N (p_K K^2 - 2p_K K \bar{K} + p_K \bar{K}^2) \\ &= \sum_{K=0}^N p_K K^2 - 2\bar{K} \sum_{K=0}^N p_K K + \bar{K}^2 \sum_{K=0}^N p_K = \sum_{K=0}^N p_K K^2 - 2\bar{K} \bar{K} + \bar{K}^2 \\ \overline{(\Delta K)^2} &= \sum_{K=0}^N p_K K^2 - \bar{K}^2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

donde hemos tenido en cuenta la definición de promedio (2.55) y el hecho de que las probabilidades están normalizadas a la unidad

$$\sum_{K=0}^N p_K = 1$$

utilizamos un truco similar a la Ec. (2.56)

$$K^2 q_1^K = \left[q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} \right]^2 q_1^K \quad (2.59)$$

aplicando este truco además de la Ec. (2.54) y la relación binomial (2.51) el primer término a la derecha de (2.58)

se escribe como

$$\begin{aligned}
 \sum_{K=0}^N p_K K^2 &= \sum_{K=0}^N \left[\binom{N}{K} q_1^K q_2^{N-K} \right] K^2 = \sum_{K=0}^N \left[\binom{N}{K} q_2^{N-K} \right] K^2 q_1^K \\
 &= \left[q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} \right]^2 \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} q_2^{N-K} q_1^K = \left[q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} \right]^2 (q_1 + q_2)^N \\
 &= \left[q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} \right] \left[N q_1 (q_1 + q_2)^{N-1} \right] \\
 \sum_{K=0}^N p_K K^2 &= q_1 \left[N (q_1 + q_2)^{N-1} + N q_1 (N-1) (q_1 + q_2)^{N-2} \right]
 \end{aligned}$$

de nuevo tenemos en cuenta que $q_1 + q_2 = 1$ y se obtiene

$$\sum_{K=0}^N p_K K^2 = q_1 N + q_1^2 N (N-1) \quad (2.60)$$

sustituyendo (2.57) y (2.60) en (2.58) queda

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta K)^2} &= \sum_{K=0}^N p_K K^2 - \bar{K}^2 = q_1 N + q_1^2 N (N-1) - (N q_1)^2 = N q_1 (1 - q_1) \\
 \overline{(\Delta K)^2} &= N q_1 q_2
 \end{aligned}$$

la medida del ancho de la distribución es entonces la raíz cuadrada de la desviación media cuadrática, que tendrá la forma

$$\Delta^* K \equiv \sqrt{\overline{(\Delta K)^2}} = \sqrt{q_1 q_2 N}$$

la cual se incrementa con \sqrt{N} . Es de gran utilidad el **ancho relativo** definido como la comparación del ancho $\Delta^* K$ con el valor promedio \bar{K} de número de partículas en el volumen V_1

$$\frac{\Delta^* K}{\bar{K}} = \frac{\sqrt{q_1 q_2 N}}{N q_1} = \sqrt{\frac{q_2}{q_1}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.61)$$

que representa las fluctuaciones relativas al número promedio de partículas. Vemos que la desviación relativa con respecto a la distribución en el equilibrio decrece como $N^{-1/2}$ y claramente es muy pequeña para un número muy grande de partículas. Por ejemplo, para una mol de sustancia tenemos que

$$\frac{1}{\sqrt{N_A}} \approx \frac{1}{\sqrt{0.6 \times 10^{24}}} \approx 1.29 \times 10^{-12}$$

por tanto, las fluctuaciones macroscópicas (por ejemplo que todas las partículas queden en el volumen V_1) son extremadamente improbables. No obstante, pequeñas desviaciones en regiones muy pequeñas del espacio serán apreciables. Al escoger una muy pequeña región en el espacio se tiene que $q_1 \rightarrow 0$ y $q_2 \rightarrow 1$, con lo cual de la expresión (2.61) vemos que las fluctuaciones pueden ser apreciables en este caso. Un ejemplo son las fluctuaciones locales de la densidad en gases que solo son apreciables en la escala microscópica ($10^{-8} - 10^{-10} m$). Hay ciertas situaciones especiales en las cuales las fluctuaciones son más considerables. Por ejemplo, las fluctuaciones de la densidad de un gas en la vecindad de un punto crítico son particularmente grandes. Estas se observan por medio del cambio en el patrón de dispersión de luz en el gas (opalescencia crítica). Sin embargo, este fenómeno solo se puede entender adecuadamente en el marco de la mecánica estadística.

2.9 Principio de igual probabilidad de microestados

Para encontrar que S es proporcional al logaritmo natural de Ω utilizamos ciertos argumentos que debemos revisar. Comenzando por ejemplo, con un gas que está contenido en una parte del volumen del contenedor con condiciones iniciales $(q_i(t_0), p_i(t_0))$ para las coordenadas y momentos. En realidad asumimos una distribución de estas cantidades (posibles microestados) y asumimos que la evolución temporal nos lleva a ciertas distribuciones valores que finalmente desenvocan en el macroestado asociado al equilibrio para lo cual se tienen en cuenta todos los posibles valores Ω de los microestados. Implícitamente, hemos asumido que cada microestado $(q_i(t), p_i(t))$ asociado con el macroestado en cuestión tiene la misma probabilidad de ocurrencia que otros microestados que nos llevan al mismo macroestado. En un sistema aislado un macroestado está caracterizado por su energía total, número total de partículas y volumen del sistema. Por tanto, determinamos Ω contando el número de microestados que conducen al mismo valor de E, N y V . Si cada microestado no tiene la misma probabilidad, debería entrar en forma ponderada en su contribución a la entropía.

De hecho la suposición de que todos los microestados compatibles con un macroestado poseen la misma probabilidad es una suposición que solo se puede justificar de manera indirecta i.e. examinando experimentalmente las consecuencias de este hecho. De momento no se ha reportado un experimento que esté en desacuerdo con este principio de equiprobabilidad de los microestados.

Hemos establecido que un sistema que en el tiempo inicial t_0 está en un macroestado de no equilibrio, evoluciona de modo que después del tiempo de relajación hay una muy alta probabilidad solo para los microestados $(q_i(t), p_i(t))$ que conducen al macroestado de equilibrio, dado que su número supera por mucho al número de los otros microestados. De esta forma estamos presuponiendo que en la evolución temporal el sistema al menos se aproxima indefinidamente a cada microestado $(q_i(t), p_i(t))$ que es compatible con el macroestado de equilibrio, ya que si ciertos microestados nunca fueran alcanzados (al menos asintóticamente) ellos no contarían para el cálculo de Ω y de hecho, contradicen el principio de equiprobabilidad. Una respuesta más completa a esta propiedad requiere de la mecánica estadística.

Podemos indicar entonces que todo estado macroscópico termodinámico posee un gran número de microestados compatibles con él (i.e. un gran número de posibles realizaciones microscópicas). El hecho de que un sistema aislado asuma un estado de equilibrio después de un tiempo suficientemente largo se puede atribuir al hecho de que hay mas microestados que pertenecen al estado de equilibrio que al estado de no equilibrio⁸.

De esta forma podemos entender la tendencia de un sistema a alcanzar un máximo en la entropía como una transición al estado más probable, es decir el estado con mayor número de posibles realizaciones microscópicas. Esto implica que la entropía es una medida del número de posibles microestados de un sistema cuando un macroestado es dado.

2.10 Un ejemplo paradójico sobre el principio de equiprobabilidad

Pensemos en una caja ideal (paredes planas perfectas) que contiene un gas tal que todas las partículas de gas en una vecindad del punto P se preparan en el tiempo inicial t_0 con momentos paralelos (ver Fig. ???). Este es un microestado muy lejos del equilibrio. No obstante, si nuestro sistema se comporta de manera ideal, *nunca alcanzará el equilibrio*. Debido a que si las paredes son perfectas las partículas se reflejan de forma ideal (colisión elástica), las trayectorias se mantendrán siempre paralelas y ciertas regiones del espacio coordinado no se alcanzarán nunca.

Además debido al carácter elástico de la colisión, las velocidades solo cambian de dirección pero no de magnitud (asumiendo partículas puntuales sin interacción mutua). Por tanto la distribución de Maxwell-Boltzmann (en la cual la distribución es sobre todas las velocidades posibles) nunca se logrará. Esto significa que no podemos asumir que todos los microestados para este sistema tienen la misma probabilidad.

Sin embargo, este sistema es demasiado ideal. En el marco de la mecánica cuántica, el principio de incertidumbre de Heisenberg $\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar$ impide que podamos construir este estado inicial, de modo que desde el principio

⁸Precisamente, puesto que todos los microestados son igualmente probables, la única manera de obtener mayor probabilidad es con mayor número de microestados (ya que éstos no entran en forma ponderada).

hay una dispersión en los momentos y posiciones que generan movimiento aleatorio en todas direcciones incluso en periodos cortos de tiempo.

Por otro lado, incluso en el marco de la mecánica clásica, en el cual es posible preparar estados bien definidos de posición y momento, debemos tener en cuenta que las paredes no son ideales, poseen rugosidades irregularidades e incluso estructura molecular. Además las partículas no son puntuales y de hecho las moléculas (o los gránulos a un nivel más macroscópico) pueden tener formas muy complejas. Por tanto, el choque de estas partículas con estas paredes es en general altamente inelástico. Debemos además considerar que las partículas poseen interacción mutua. Todos estos efectos generan rápidamente una distribución aleatoria que conduce a una distribución homogénea sobre todo el contenedor. A esto podemos agregar el movimiento térmico de las partículas que siempre está presente y es de naturaleza altamente aleatoria. Mencionaremos finalmente que las condiciones iniciales $(q_i(t_0), p_i(t_0))$ poseen una incertidumbre experimental inevitable que también conducen a la difracción del haz.

2.11 Formas alternativas de definir la segunda ley de la termodinámica

Al igual que la primera ley, la segunda ley de la termodinámica se puede formular de diferentes formas. Con respecto a la ley de energía podemos decir

1. No hay móviles perpétuos de segunda clase. Un móvil perpétuo de segunda clase es una máquina que solo genera trabajo enfriando el baño térmico. Es decir, es una máquina que transforma calor en trabajo con una eficiencia del 100%.
2. Cada sistema macroscópico aislado tiende a quedar en el estado más probable, i.e., el estado caracterizado por el mayor número de microestados asociados.

Nótese que el segundo enunciado tiene un punto de vista más microscópico. Utilizaremos estos enunciados para derivar algunas consecuencias para las variables de estado intensivas T, p, μ, ϕ, \dots , en un sistema aislado en equilibrio.

Comenzaremos considerando un sistema aislado que dividimos en dos partes (una vez más la división es ficticia y no con una pared o membrana física). Sean S, V, N variables de estado del sistema total donde la energía interna total U es función de estado de estas variables

$$U = U(S, V, N)$$

Puesto que el sistema está aislado todas estas variables de estado son constantes. No hay intercambio ni de trabajo ni de calor con los alrededores. Sin embargo, los dos sistemas parciales pueden intercambiar todas las formas de trabajo y calor.

Por tanto, las variables de estado U_i, S_i, V_i, N_i con $i = 1, 2$ no tienen valores constantes pero su suma debe ser obviamente constante

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 &= U \equiv C_1 ; & S_1 + S_2 &= S = C_2 \\ V_1 + V_2 &= V \equiv C_3 ; & N_1 + N_2 &= N = C_4 \\ &\dots & & \end{aligned} \tag{2.62}$$

ahora escribiremos la primera ley de la termodinámica asociada a cada sistema parcial

$$dU_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + \dots \tag{2.63}$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \dots \tag{2.64}$$

donde T_i, p_i, μ_i son temperaturas, presiones, y potenciales químicos, en los dos sistemas parciales. Puesto que las cantidades de estado definidas en (2.62) son constantes se tiene que

$$dU_1 = -dU_2, \quad dS_1 = -dS_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dN_1 = -dN_2, \quad \dots \tag{2.65}$$

de la Ec. (2.65) y sumando las Ecs. (2.63, 2.64) queda

$$(T_1 - T_2) dS_1 - (p_1 - p_2) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 + \dots = 0 \quad (2.66)$$

y puesto que los cambios en las variables S_1, V_1, N_1, \dots en el sistema 1 no poseen restricciones (i.e. se pueden considerar independientes) la Ec. (2.66) es válida solo si cada coeficiente que acompaña a los diferenciales es nulo

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad \dots \quad (2.67)$$

estas son condiciones necesarias para el equilibrio termodinámico. Y puesto que esta partición imaginaria del sistema aislado ha sido elegida arbitrariamente, podemos proceder a hacer un mayor número de particiones (por ejemplo haciendo particiones de V_1 y V_2), con lo cual se concluye que **Si un sistema aislado está en equilibrio, debe tener en todos los puntos la misma temperatura, la misma presión, el mismo potencial químico etc.** En general debe tener los mismos valores de las variables intensivas que generan una forma de energía junto con la variación de una variable extensiva asociada (en este caso S, V, N, \dots). Sin embargo, si la división del volumen V se hace através de una pared real y no ficticia, y si esta pared es rígida e impermeable (pero no aislante térmica), no será posible cambios de volumen ni de número de partículas para los sistemas parciales

$$dN_1 = dV_1 = 0$$

de modo que solo queda la condición

$$T_1 = T_2$$

si la pared o membrana es flexible o permeable al intercambio de partículas podremos agregar algunas de las condiciones (2.67). Por ejemplo si es permeable pero no flexible entonces $\mu_1 = \mu_2$ pero las presiones estarán separadas. Cuando este es el caso solo para algunas de las variables de estado, entonces hablamos de equilibrio térmico, mecánico, químico etc.

Si el sistema aislado no está en equilibrio e.g. $T_1 \neq T_2, p_1 \neq p_2$ y $\mu_1 \neq \mu_2$ los tiempos de relajación para alcanzar el equilibrio parcial son en general diferentes para cada variable de estado T, p, μ, \dots . Por ejemplo, puede ocurrir que en buena aproximación el sistema esté en equilibrio térmico ($T_1 = T_2$) pero no en equilibrio químico. En la mayoría de los casos el balance más rápido es en las presiones (equilibrio mecánico) seguido del equilibrio térmico. El equilibrio químico puede tomar mucho más tiempo. Esto depende de la velocidad de las reacciones químicas que causan un cambio dN_i en el número de partículas (si hay más de un tipo de reacción habrá varios potenciales químicos).

2.12 Equilibrio global y equilibrio local

Si el sistema está en equilibrio termodinámico tiene la misma presión, temperatura, potencial químico etc. y hablamos de equilibrio global. Sin embargo, las variables termodinámicas intensivas pueden aplicarse en otras situaciones. Si podemos dividir el sistema en pequeños sistemas parciales que todavía contienen un gran número de partículas y que están individualmente aproximadamente en equilibrio termodinámico, entonces estos sistemas parciales también se pueden describir por medio de variables termodinámicas. Las variables termodinámicas pueden sin embargo variar cuando nos movemos entre los diferentes subsistemas. Las diferencias en temperatura, presión y potencial químico afectan el flujo de calor (de regiones de mayor temperatura a regiones de menor temperatura), cambios de volumen (regiones de alta presión se expanden a expensas de zonas de más baja presión), y flujo de partículas. Estos flujos generalizados son gobernados por las correspondientes “diferencias de potencial” (gradientes de temperatura, presión, potencial químico etc.) y causan una compensación de estos potenciales que conducirán (en un sistema aislado) después de un tiempo de relajación, al equilibrio global. Si el sistema se puede dividir en partes cada una en equilibrio hablamos de equilibrio local. Sin embargo, es importante que estos sistemas parciales sean suficientemente grandes para que tengan un gran número de partículas y la descripción estadística

sea razonable⁹. En cada sistema parcial las cantidades termodinámicas intensivas asumen valores definidos y constantes. Adicionalmente, es importante que los valores de estas variables intensivas no cambien demasiado entre un sistema parcial y sus vecinos (bajos gradientes) de lo contrario tendremos “flujos intensos o turbulentos” de estas variables que comprometen el equilibrio (aproximado) de cada sistema parcial. Por tanto, los resultados que se derivan para el equilibrio global pueden ser con frecuencia aplicados localmente sobre sistemas que no están en equilibrio global pero sí en equilibrio local. Un ejemplo son las reacciones entre iones pesados (colisiones entre núcleos pesados). En estas reacciones, gotas de materia nuclear colisionan y diferentes partes de la gota poseen diferentes valores de densidad, temperatura, número de partículas etc. Pero ciertas regiones parciales se pueden asumir aproximadamente en equilibrio. En las estrellas también existen gradientes de las variables intensivas pero en muchos casos se puede asumir equilibrio local.

Recordemos sin embargo, que el equilibrio local tiende al equilibrio global, al menos si el sistema es aislado. Las diferencias de potenciales generan fenómenos de transporte que deben ser considerados para estudiar en detalle la evolución temporal hacia el equilibrio global. El estudio de estos fenómenos de transporte está en el marco de la termodinámica del no equilibrio y puede brindar información sobre la evolución temporal que no aparece en los argumentos termodinámicos.

2.13 Máquinas termodinámicas

Las máquinas cíclicas de calor son cruciales en la generación de energía. Las plantas nucleares y las máquinas de combustión se basan en este mecanismo. Esto debido a que el calor se produce con más facilidad en procesos químicos y nucleares. La producción directa de formas utilizables de trabajo a partir de fuentes naturales es comparativamente más difícil como es el caso de las plantas hidroeléctricas, o las de producción de energía eólica, así como la transformación de energía solar en energía eléctrica. Este hecho está relacionado con que el calor como energía estadísticamente distribuida se produce siempre de forma espontánea. Veremos a continuación algunas de las consecuencias de la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica, relacionadas con la transformación de calor en trabajo.

La experiencia a partir de la segunda ley nos dice que el trabajo realizado en procesos reversibles es el más pequeño y el calor es el más grande posible

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -p dV \quad ; \quad \delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = T dS \quad (2.68)$$

para la expansión y compresión reversible e irreversible de un gas ideal verificamos la primera desigualdad explícitamente. Si el gas ideal se expande en el vacío sin realizar trabajo¹⁰, tenemos que $\delta W_{irr} = 0$. No obstante, si el gas se expande reversiblemente (estando siempre en equilibrio con la fuerza externa) el trabajo realizado es

$$\delta W_{rev} = -p dV < 0 \quad , \quad dV > 0$$

con $dV > 0$ se sigue que

$$\delta W_{irr} = 0 > \delta W_{rev} = -p dV$$

dado que el trabajo reversible es negativo. Si por el contrario realizamos una compresión reversible tenemos que

$$\delta W_{rev} = -p dV > 0 \quad , \quad dV < 0$$

⁹De hecho podemos tener variables de estado locales asumiendo que existen unidades de volumen en equilibrio lo suficientemente grandes para contener un gran número de partículas para que la estadística y las variables de estado tengan sentido, pero lo suficientemente pequeñas con respecto a la escala en que estamos trabajando. Por ejemplo una micra cúbica de agua contiene gran cantidad de moléculas pero al mismo tiempo es muy pequeña con respecto a un contenedor de un metro cúbico.

¹⁰Por supuesto este es el caso más extremo de irreversibilidad. Podemos decir que la expansión es más irreversible cuanto más rápida es. La forma obvia de maximizar la velocidad de expansión es no colocándole paredes ni fuerzas de ningún tipo que contengan al gas. Por supuesto hay expansiones irreversibles que yacen entre el valor reversible y el valor (nulo) del proceso irreversible perfecto.

de manera que se requiere de cierto trabajo reversible para comprimir el gas. Este trabajo fué calculado en la sección 1.13. Por otra parte, si hacemos una compresión irreversible, por ejemplo si empujamos súbitamente el pistón sobre el contenedor del gas, una parte del trabajo se emplea para crear turbulencia y por tanto energía cinética aleatoria (desordenada) i.e. calor. En consecuencia, para comprimir un gas irreversiblemente requerimos más trabajo (para realizar la misma compresión) que en el caso reversible en el cual todo el trabajo se emplea en disminuir el volumen. Por tanto, para la compresión también se obtiene

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -p dV \quad ; \quad dV < 0$$

y en este caso ambos trabajos son positivos.

En síntesis, en la expansión irreversible el sistema realiza menos trabajo que en el caso reversible, y en la compresión irreversible se requiere mayor trabajo sobre el sistema que en el caso reversible, para realizar la misma compresión. Por tanto, teniendo en cuenta los signos, en ambos casos resulta que

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev}$$

La segunda desigualdad en (2.68) se puede entender asumiendo por simplicidad un proceso (reversible o irreversible) con un gas ideal en el cual las temperaturas inicial y final coincidan (los estados inicial y final están en equilibrio aunque en un proceso irreversible los estados intermedios no lo están). Puesto que la energía interna de una gas ideal solo depende de la temperatura, se tiene que $dU = 0$ y en virtud de la primera ley

$$dU = \delta W + \delta Q = 0 \quad ; \quad \delta Q = -\delta W$$

con lo cual claramente se revierte la jerarquía con respecto al trabajo. El trabajo realizado por el sistema en la expansión $\delta W \leq 0$, es tomado del baño térmico en los procesos reversible e irreversible (a fin de mantener la temperatura). Sin embargo, para la expansión irreversible perfecta $\delta W_{irr} = 0$ y por tanto $\delta Q_{irr} = 0$. En la expansión reversible el sistema realiza un trabajo

$$\delta W_{rev} = -p dV < 0$$

que se toma del baño térmico para mantener la temperatura constante

$$\delta Q_{rev} = -\delta W_{rev} > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}$$

por otro lado, la compresión isotérmica también nos da que

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} > 0$$

y en el caso irreversible el superávit de trabajo (con respecto al caso reversible) es radiado al baño térmico en la forma de un mayor intercambio de calor (con respecto al caso reversible)¹¹, de manera que

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} < 0.$$

2.13.1 Ciclos termodinámicos reversibles e irreversibles

Si tenemos una máquina que ejecuta un ciclo que lleva a un material de trabajo de nuevo a su estado inicial después de un ciclo, tenemos que de acuerdo a la primera ley se tiene que

$$\oint dU = 0$$

¹¹Ya vimos que el trabajo irreversible aporta una parte aleatoria que se convierte en calor (sobre el sistema) que conllevaría a una elevación de la temperatura. Pero como en nuestro proceso la temperatura se debe mantener constante, dicho calor debe radiarse hacia el exterior (baño térmico).

puesto que U es una función de estado. Por tanto

$$\Delta W_{rev} + \Delta Q_{rev} = \Delta W_{irr} + \Delta Q_{irr} = 0$$

donde ΔW es el trabajo (reversible o irreversible) realizado en el ciclo completo y ΔQ el calor intercambiado (reversible o irreversiblemente) durante el ciclo completo. Por tanto, de todos los procesos posibles, los procesos reversibles son los que **producen** la mayor cantidad de trabajo utilizable¹², así mismo los procesos reversibles **requieren** de la menor cantidad posible de trabajo, para una cantidad dada ΔQ de intercambio de calor¹³.

La mayor eficiencia para transformar calor en trabajo se alcanza cuando la máquina se opera reversiblemente. Recordemos en todo caso que los procesos reversibles son una idealización, ya que en el sentido estricto tal proceso tendría que tomar un tiempo que tiende a infinito.

Queremos ahora calcular la eficiencia de un proceso cíclico general. Para ello esquematizamos las principales características de una máquina térmica en la Fig. ????. Cada máquina requiere un reservorio de calor (a temperatura T_h) del cual extraer energía calorífica y un segundo reservorio (a temperatura T_c) para absorber el calor desperdiciado del proceso, es decir para enfriar la máquina. Una máquina que utilice un solo reservorio no puede realizar trabajo utilizable en un proceso cíclico. De acuerdo con la primera ley

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta W + \Delta Q \\ 0 &= \Delta W + \Delta Q_h + \Delta Q_c \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que el intercambio de calor se realiza con dos reservorios. Hemos definido la eficiencia η en la forma

$$\eta \equiv \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h}$$

que nos dice cuanta energía en forma de calor absorbido ΔQ_h se transforma en trabajo (recordemos que ΔQ_c es calor cedido al reservorio y por tanto es pérdida). Con $\Delta W < 0$, $\Delta Q_h > 0$, $\Delta Q_c < 0$ se tiene que

$$\eta_{irr} < \eta_{rev} = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_h} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_c}{\Delta Q_h} \quad (2.69)$$

puesto que la máquina va a trabajar reversiblemente, se tiene que

$$\delta Q_h = T_h dS, \quad \delta Q_c = -T_c dS \quad (2.70)$$

donde dS es el cambio de entropía (función de estado) en un pequeño paso del ciclo. Es claro que δQ_h y δQ_c deben ser de signo opuesto para el mismo dS , de allí el signo menos en la segunda de las Ecs. (2.70). A pesar de que el proceso es cuasiestático y los estados intermedios son de equilibrio, tenemos que $dS \neq 0$ puesto que el sistema no está aislado (hay intercambio de calor y trabajo durante el ciclo). Los signos en la Ec. (2.70) corresponden a las direcciones indicadas en la Fig. ????. Dado que $\Delta W < 0$ (trabajo realizado por el material de trabajo) y usando las Ecs. (2.69) y (2.70) tenemos que

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h} = \frac{|\Delta Q_h + \Delta Q_c|}{\Delta Q_h} = \frac{|T_h dS - T_c dS|}{T_h dS} \\ \eta &= \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} < 1 \end{aligned} \quad (2.71)$$

la eficiencia es claramente menor que uno incluso en un ciclo reversible ideal. De la Ec. (2.71) se observa que la eficiencia no solo depende del reservorio caliente (e.g. la temperatura de la flama de un mechero) sino la

¹²En este caso $\Delta W < 0$, este trabajo es realizado por el sistema (pérdida) y por tanto se cuenta como negativo y en virtud de la Ec. (2.68), se tiene que $|\Delta W_{rev}| > |\Delta W_{irr}|$.

¹³En tal caso $\Delta W > 0$, y este trabajo es realizado sobre el sistema (añadido) y se cuenta como positivo, y según la Ec. (2.68) $|\Delta W_{irr}| > |\Delta W_{rev}|$.

temperatura a la cual se radia calor hacia el reservorio frío (calor desperdiciado o perdido). Para ganar eficiencia la temperatura del reservorio frío debe ser tan pequeña como sea posible. De la Ec. (2.71) se vé que la eficiencia solo es igual a la unidad cuando $T_c = 0$. Equivalentemente, la eficiencia es igual a la unidad cuando el calor absorbido se convierte 100% en trabajo utilizable, de manera que se anula el calor desperdiciado $\delta Q_c = 0$, esto es consistente con la Ec. (2.70) que nos dice que $\delta Q_c = 0$ precisamente cuando $T_c = 0$.

Es importante enfatizar que la Ec. (2.71) siempre se cumple independientemente del material de trabajo y del diseño técnico de la máquina, ya que si hubiera dos ciclos reversibles con diferentes eficiencias, se podría construir un móvil perpétuo de segunda clase, como veremos a continuación.

Es posible conectar los dos procesos en la forma esquematizada en la Fig. ????. La máquina A trabaja en sentido inverso, i.e. como una bomba de calor que expela la energía W_A y el calor Q_{cA} desde el reservorio frío en forma de calor Q_{hA} en el reservorio caliente. La energía W_A es generada por el proceso B , el cual supondremos que trabaja con mayor eficiencia de modo que hay un trabajo remanente $W_B - W_A$. Si η_A y η_B denota la eficiencia de las máquinas con $\eta_B > \eta_A$, entonces considerando solo valores absolutos tenemos

$$W_A = \eta_A Q_{hA} \quad , \quad W_B = \eta_B Q_{hB} \quad (2.72)$$

el balance energético sobre la máquina A lo realizamos colocando signo positivo a los flujos de energía que van hacia adentro de la máquina y negativo a los flujos hacia afuera de ella (ver Fig. ???), e igualando a cero por conservación de la energía (similar a las leyes de nodos de los circuitos) de esta forma queda

$$W_A + Q_{cA} - Q_{hA} = 0 \quad (2.73)$$

y procediendo en forma similar para la máquina B resulta

$$Q_{hB} - Q_{cB} - (W_B - W_A) - W_A = 0 \quad (2.74)$$

en síntesis las Ecs. (2.72, 2.73, 2.74) las reescribimos como

$$W_A = \eta_A Q_{hA} \quad , \quad W_B = \eta_B Q_{hB} \quad (2.75)$$

$$Q_{cA} = Q_{hA} - W_A \quad ; \quad Q_{cB} = Q_{hB} - W_B \quad (2.76)$$

ahora ajustamos la máquina de modo que (recordando que estamos usando valores absolutos)

$$Q_{hA} = Q_{hB} = Q_h \quad (2.77)$$

de modo que no habrá cambio en el reservorio caliente incluso para tiempos muy largos ya que la misma cantidad de calor es extraída y bombeada hacia este reservorio. Combinando las Ecs. (2.75, 2.76, 2.77), resulta

$$\begin{aligned} Q_{cA} &= Q_{hA} - W_A = Q_{hA} - \eta_A Q_{hA} = Q_h - \eta_A Q_h \\ Q_{cA} &= (1 - \eta_A) Q_h \end{aligned}$$

similarmente

$$Q_{cB} = (1 - \eta_B) Q_h$$

y puesto que $\eta_B > \eta_A$ tenemos que $(1 - \eta_A) > (1 - \eta_B)$ de manera que

$$Q_{cA} = (1 - \eta_A) Q_h > Q_{cB} = (1 - \eta_B) Q_h$$

ahora calculamos el calor ΔQ_C transferido desde el reservorio frío (ver Fig. ???)

$$\Delta Q_c = Q_{cA} - Q_{cB} = (\eta_B - \eta_A) Q_h$$

Por tanto, la máquina realiza un trabajo

$$\begin{aligned} W_B - W_A &= \eta_B Q_{hB} - \eta_A Q_{hA} = \eta_B Q_h - \eta_A Q_h \\ W_B - W_A &= (\eta_B - \eta_A) Q_h = \Delta Q_c \end{aligned}$$

de modo que es claro que el trabajo remanente $W_B - W_A$ se realiza a expensas del enfriamiento del reservorio frío (pues $\Delta Q_c > 0$). Esto es exactamente un móvil perpétuo de segunda clase, que realiza trabajo permanentemente y solo enfría un reservorio térmico. El fracaso sistemático en construir una máquina con estas características (que no contradice la primera ley de energía pero sí la segunda ley de entropía), nos lleva a la conclusión de que

$$\Delta Q_c = W_B - W_A = 0$$

que implica

$$\eta_A = \eta_B = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

para cualquier proceso reversible a temperaturas T_h y T_c dadas.

Consideremos diagramas de trabajo para algunos procesos. En la Fig. ???a se pintan los diagramas pV y TS para el ciclo de Carnot. El trabajo realizado por ciclo corresponde al área sombreada

$$\Delta W = - \oint p dV = \oint T dS$$

y es exactamente igual a la diferencia de los calores transferidos (escribimos solo valores absolutos)

$$\begin{aligned} \Delta Q_h &= T_h \Delta S \quad , \quad \Delta Q_c = T_c \Delta S \\ \Delta W &= \Delta Q_h - \Delta Q_c = (T_h - T_c) \Delta S \end{aligned}$$

que en el diagrama TS corresponde al rectángulo superior de la figura ???a.

El diagrama ???b corresponde a un ciclo más real denominado **ciclo de Otto**. En la máquina térmica de Otto, los materiales de trabajo no se comportan idealmente y los procesos son en general altamente irreversibles. Además, el material de trabajo se intercambia después de un ciclo. Por tanto, no tendremos en general equilibrio termodinámico y los procesos están asociados a fuertes turbulencias y gradientes de presión (especialmente en la etapa de combustión). Por tal razón, el diagrama de la Fig. ???b, solo describe propiedades promedio (temperatura promedio, presión promedio, etc.)

2.14 Temperaturas mezcladas

Calcularemos el rango de posibles temperaturas finales T_f en equilibrio para un sistema que consiste de dos sistemas parciales A y B , si los sistemas parciales están a temperaturas iniciales T_A y T_B con capacidades caloríficas C_V^A y C_V^B independientes de la temperatura.

Asumiremos que el sistema completo (formado por los dos subsistemas) es aislado y que la temperatura T_f es la temperatura del sistema en equilibrio como un todo, independientemente si los pasos intermedios fueron reversibles o irreversibles.

Para calcular el rango de temperaturas finales consideraremos dos casos extremos: el límite de proceso totalmente irreversible con $\delta W = 0$ y el proceso totalmente reversible en el cual δW_{\max} adquiere su máximo valor. Para estos dos casos calculamos el trabajo mecánico que se puede extraer maximalmente de este sistema así como el cambio de entropía de los sistemas parciales en el caso irreversible

2.14.1 Proceso totalmente irreversible

Cuando el proceso es totalmente irreversible se tiene que $\delta W = 0$ y como el sistema completo es aislado, se tiene que $dU = 0$. Por tanto de la primera ley

$$dU = \delta Q_A + \delta Q_B = 0$$

y un cambio en la temperatura de los sistemas parciales ocurre por medio de un intercambio de calor en la forma

$$\delta Q_A = C_V^A dT_A \quad ; \quad \delta Q_B = C_V^B dT_B \quad ; \quad \delta Q_A = -\delta Q_B$$

por tanto tenemos que

$$C_V^A dT_A = -C_V^B dT_B$$

e integrando entre las temperatura inicial y final de cada sistema parcial, teniendo en cuenta que las capacidades caloríficas no dependen de la temperatura, nos queda

$$C_V^A (T_f - T_A) = -C_V^B (T_f - T_B) \quad (2.78)$$

hemos tenido en cuenta que las temperaturas iniciales T_A y T_B son diferentes pero la temperatura final T_f es la misma para ambos sistemas parciales ya que al final éstos están en equilibrio. Despejando la temperatura final en (2.78) resulta

$$T_f^{irr} = \frac{C_V^A T_A + C_V^B T_B}{C_V^A + C_V^B} \quad (2.79)$$

vemos que esta expresión es simétrica con respecto al intercambio $A \leftrightarrow B$ como es de esperarse. A T_f se le conoce como la *temperatura mezclada* para un proceso irreversible, e.g. cuando dos fluidos de diferente temperatura se mezclan. Calculemos ahora el cambio en la entropía de cada subsistema

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= \int \frac{\delta Q_A}{T} = C_V^A \int_{T_A}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ \Delta S_A &= C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} \end{aligned} \quad (2.80)$$

y similarmente

$$\Delta S_B = C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} \quad (2.81)$$

asumamos que $T_A > T_B$ definimos $\Delta T = T_A - T_B > 0$, la temperatura final en (2.79) la podemos escribir como

$$\begin{aligned} T_f &= \frac{C_V^A T_A + C_V^B T_B}{C_V^A + C_V^B} = \frac{C_V^A (T_B + \Delta T) + C_V^B T_B}{C_V^A + C_V^B} = \frac{C_V^A T_B + C_V^B T_B}{C_V^A + C_V^B} + \frac{C_V^A \Delta T}{C_V^A + C_V^B} \\ T_f &= T_B + \frac{C_V^A \Delta T}{C_V^A + C_V^B} \end{aligned} \quad (2.82)$$

y similarmente

$$T_f = T_A - \frac{C_V^B \Delta T}{C_V^A + C_V^B} \quad (2.83)$$

de (2.82) y (2.83) vemos que

$$T_B < T_f < T_A \quad (2.84)$$

sustituyendo (2.84) en (2.80) y (2.81) vemos que

$$\Delta S_A < 0 \quad ; \quad \Delta S_B > 0 \quad (2.85)$$

la entropía total nos dará

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} \geq 0 \quad (2.86)$$

dado que el sistema como un todo es aislado y por tanto la entropía total debe ser creciente durante un proceso irreversible en un sistema aislado.

2.14.2 Proceso reversible

Para una proceso reversible con una máquina térmica entre A y B tenemos que al ser el sistema total aislado, la entropía total debe adquirir el valor máximo (valor estacionario) puesto que el sistema total está siempre en equilibrio. Por tanto

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = 0 \\ dS &= \frac{\delta Q_A}{T'_A} + \frac{\delta Q_B}{T'_B} = 0 \end{aligned}$$

donde T'_A y T'_B son las temperaturas de los subsistemas en cualquier etapa del proceso. Al usar $\delta Q = C dT$ e integrar entre las temperaturas inicial y final obtenemos

$$\begin{aligned} C_V^A \int_{T_A}^{T_f} \frac{dT_A}{T'_A} + C_V^B \int_{T_B}^{T_f} \frac{dT_B}{T'_B} &= 0 \\ C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} &= 0 \end{aligned}$$

resultando

$$\left(\frac{T_f}{T_A}\right)^{C_V^A} \left(\frac{T_f}{T_B}\right)^{C_V^B} = 1 \quad (2.87)$$

despejando la temperatura final en (2.87) queda

$$T_f^{rev} = T_A^{\frac{C_A}{C_A+C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A+C_B}} = {}^{C_A+C_B} \sqrt{T_A^{C_A} T_B^{C_B}} \quad (2.88)$$

puede decirse que en un proceso reversible T_f corresponde al promedio geométrico de T_A y T_B ponderado por C_V^A y C_V^B . Por otro lado, de la Ec. (2.79) vemos que para un proceso totalmente irreversible obtenemos para T_f el promedio aritmético ponderado por C_A y C_B .

Vemos además que

$$T_f^{rev} < T_f^{irr} \quad (2.89)$$

y esta desigualdad se cumple siempre incluso si el proceso irreversible no es totalmente irreversible.

Finalmente, el trabajo realizado por la máquina térmica en el proceso reversible nos da

$$\delta W = C_V^A (T_f - T_A) + C_V^B (T_f - T_B)$$

2.15 Radiador

Supongamos que queremos mantener una temperatura de 21° en una habitación, estando el exterior a $0^\circ C$. Compararemos el proceso de calentamiento de esta habitación por medio de (a) Electricidad (asumiendo 100% de eficiencia). (b) Una bomba térmica entre las temperaturas T_1 y T_2 , con la cual se pierde una fracción ε de la energía.

Para el presente problema es más conveniente hablar en términos de flujo de energía (energía intercambiada por unidad de tiempo). El flujo de energía en la bomba térmica se ilustra en la Fig. ????. Definiremos \mathbb{Q}_1 como

el flujo de calor (cantidad de calor por unidad de tiempo) que se extrae del exterior. Por medio de \mathbb{Q}_1 y de la potencia \mathbb{W} (trabajo por unidad de tiempo), la bomba térmica generará un flujo de calor \mathbb{Q}_2 a la habitación como se esquematiza en la Fig. ????. Esta figura muestra también el flujo \mathbb{Q}_3 que es la emisión de calor por unidad de tiempo desde la habitación hacia el exterior debido a las deficiencias en el aislamiento térmico de la habitación. Este flujo de calor \mathbb{Q}_3 es proporcional a la diferencia de temperatura entre la habitación T_2 y el exterior T_1 , y puesto que $T_2 > T_1$ tenemos

$$\mathbb{Q}_3 = \gamma (T_2 - T_1) \quad (2.90)$$

donde γ depende de los materiales con que aislamos térmicamente la habitación y se conoce como *coeficiente de emisión de calor*. En virtud de la primera ley, los flujos de energía con respecto a la bomba térmica cumplen la condición¹⁴

$$\mathbb{W} + \mathbb{Q}_1 + \mathbb{Q}_2 = 0 \quad (2.91)$$

Puesto que $\mathbb{Q}_2 < 0$, la Ec. (2.91) nos da

$$|\mathbb{Q}_2| = \mathbb{W} + \mathbb{Q}_1 \quad (2.92)$$

las flechas en la Fig. ??? muestran la dirección en que ocurre cada flujo. Para una bomba que trabaja reversiblemente

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

y como estamos interesados en el régimen estacionario en el cual ambas temperaturas T_1 y T_2 son constantes durante el proceso, se tiene que

$$\frac{\mathbb{Q}_1}{T_1} + \frac{\mathbb{Q}_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \mathbb{Q}_1 = -\mathbb{Q}_2 \frac{T_1}{T_2} \quad (2.93)$$

sustituyendo (2.93) en (2.91) resulta

$$\begin{aligned} \mathbb{W} - \mathbb{Q}_2 \frac{T_1}{T_2} + \mathbb{Q}_2 &= 0 \\ \mathbb{W} &= -\mathbb{Q}_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \end{aligned} \quad (2.94)$$

Si las temperaturas interior y exterior coincidieran $T_1 = T_2$ vemos que $\mathbb{W} = 0$ y no se requeriría trabajo para mantener la habitación a la temperatura exterior como era de esperarse. Sin embargo, para nuestro caso en el cual $T_2 > T_1$ el trabajo por unidad de tiempo \mathbb{W} que se requiere está dado por la Ec. (2.94). Cuando se llega al estado estacionario el flujo de calor \mathbb{Q}_2 debe compensar exactamente la pérdida \mathbb{Q}_3 por emisión. En consecuencia $\mathbb{Q}_2 = -\mathbb{Q}_3$ en el estado estacionario, de modo que la Ec. (2.94) nos da

$$\begin{aligned} \mathbb{W} &= -\mathbb{Q}_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = \mathbb{Q}_3 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \\ \mathbb{W} &= \gamma (T_2 - T_1) \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \end{aligned}$$

donde hemos usado la Ec. (2.90). Si además consideramos que la bomba térmica tiene pérdidas en el proceso, entonces la potencia \mathbb{W}_{ef} que debe suplirse a la bomba debe ser mayor en la cantidad necesaria para compensar la pérdida

$$\mathbb{W} = \mathbb{W}_{ef} (1 - \varepsilon) = \gamma (T_2 - T_1) \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

¹⁴En la Ec. (2.91) se considera que la bomba térmica no cambia su energía interna, por lo cual actúa como un nodo. Por esta razón tenemos que $\mathbb{W} + \mathbb{Q}_1 + \mathbb{Q}_2$ es cero. Estas cantidades están definidas algebraicamente de modo que pueden tener cualquier signo. De hecho \mathbb{Q}_2 será negativo, como se vé en el esquema de la Fig. ??? ya que este flujo sale de la bomba.

por tanto para calentar la habitación con una temperatura T_2 (con una temperatura exterior T_1) la bomba térmica requiere una potencia (trabajo por unidad de tiempo)

$$\mathbb{W}_{ef}^{bt} = \gamma \frac{(T_2 - T_1)}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (2.95)$$

Por otro lado, cuando calentamos directamente con electricidad, la potencia debe compensar el flujo de calor disipado \mathbb{Q}_3

$$\mathbb{W}^{el} = \gamma (T_2 - T_1) \quad (2.96)$$

el cociente entre estas potencias nos da

$$\frac{\mathbb{W}_{ef}^{bt}}{\mathbb{W}^{el}} = \frac{1}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (2.97)$$

vemos que para pequeñas diferencias de temperatura es más provechoso calentar con la bomba térmica que con electricidad. Sin embargo, la Ec. (2.97) no brinda la mejor información, ya que el flujo de calor disipado \mathbb{Q}_3 es muy pequeño para pequeñas diferencias de temperaturas como se vé de la Ec. (2.90), de manera que la Ec. (2.97) no nos da realmente la energía almacenada. Para esta estimación, es más adecuada la diferencia entre ambas potencias

$$\mathbb{W}^{el} - \mathbb{W}_{ef}^{bt} = \gamma (T_2 - T_1) \left[1 - \frac{1}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \right] \quad (2.98)$$

Cuando tomamos $\gamma = 0$, las Ecs. (2.95) y (2.96) muestran que $\mathbb{W}_{ef}^{bt} = \mathbb{W}^{el} = 0$. El límite $\gamma = 0$, corresponde a una habitación adiabática ideal (perfectamente aislada térmicamente). Es claro que en el caso estacionario, una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada T_2 , no sería necesario calentar más en el caso adiabático puesto que no hay pérdidas por emisión. En este caso ninguno de los dos dispositivos necesita hacer trabajo para que la habitación permanezca a temperatura T_2 .

Para los valores dados

$$\begin{aligned} T_1 &= 0^\circ C = 273.15^\circ K \\ T_2 &= 21^\circ C = 294.15^\circ K \end{aligned}$$

se tiene que

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = \left(1 - \frac{273.15}{294.15} \right) = 0.0714$$

por tanto una bomba térmica con una fracción de pérdida $\varepsilon \approx 0.93$ es igual de eficiente que un dispositivo eléctrico en el estado estacionario.

2.16 Ecuación de Euler y relación de Gibbs-Duhem

Nuestro punto de partida será la primera ley aplicada a un proceso reversible para un sistema lo más general posible. Supondremos que el sistema tiene K especies de partículas (componentes químicos). A cada especie i se le asocia su correspondiente potencial químico μ_i y su correspondiente número de partículas N_i . La primera ley nos da

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad (2.99)$$

por supuesto podemos tener términos adicionales si existen más mecanismos de intercambio de energía. La energía interna como cantidad extensiva, puede verse como función de las variables de estado extensivas

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_K)$$

por supuesto, si hay más formas de intercambio de energía se deben agregar las variables extensivas asociadas. Ahora bien, en general el valor de una variable extensiva es proporcional al tamaño absoluto del sistema. Esto implica que si duplicamos todas las variables extensivas de estado, todas las demás cantidades extensivas deben duplicarse. En particular, para la energía interna se tendría

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K) \quad (2.100)$$

siendo α el factor de dilatación o contracción de todas las variables extensivas. Las funciones que cumplen la propiedad (2.100) se conocen como **funciones homogéneas de primer orden**. Similarmente, todas las variables extensivas son funciones homogéneas de primer orden de otras variables extensivas. En cuanto a las variables intensivas, al ser independientes del volumen absoluto del sistema, serán funciones homogéneas de orden cero de las variables extensivas. Por ejemplo

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = T(S, V, N_1, \dots, N_K) \quad (2.101)$$

dado que las variables intensivas no cambian si dividimos o duplicamos el sistema (i.e. son invariantes ante un reescalamiento del sistema). Por ejemplo, la densidad del agua (a presión y temperatura dadas), es igual si duplicamos la muestra.

Vamos a explorar las consecuencias de la Ec. (2.100). Para ello vamos a considerar un incremento infinitesimal en las variables extensivas del sistema i.e. $\alpha = 1 + \varepsilon$ con ε infinitesimal. Expandiendo el lado izquierdo de (2.100) a primer orden en serie de Taylor queda

$$\begin{aligned} U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) &= U((1 + \varepsilon)S, (1 + \varepsilon)V, (1 + \varepsilon)N_1, \dots, (1 + \varepsilon)N_K) \\ U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) &= U + \frac{\partial U}{\partial S}\varepsilon S + \frac{\partial U}{\partial V}\varepsilon V + \frac{\partial U}{\partial N_1}\varepsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_K}\varepsilon N_K \end{aligned} \quad (2.102)$$

vamos a utilizar una notación abreviada

$$\mathbb{E} \equiv (S, V, N_1, \dots, N_K) \quad ; \quad \alpha\mathbb{E} \equiv (\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) \quad (2.103)$$

donde \mathbb{E} denota todas las variables extensivas. De esta forma escribimos la Ec. (2.102) en la forma

$$U((1 + \varepsilon)\mathbb{E}) = U + \frac{\partial U}{\partial S}\varepsilon S + \frac{\partial U}{\partial V}\varepsilon V + \frac{\partial U}{\partial N_1}\varepsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_K}\varepsilon N_K \quad (2.104)$$

por otro lado, la Ec. (2.99) nos dice que

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial N_1} = \mu_1, \dots, \frac{\partial U}{\partial N_K} = \mu_K \quad (2.105)$$

sustituyendo (2.105) en (2.104) nos queda

$$\begin{aligned} U((1 + \varepsilon)\mathbb{E}) &= U(\mathbb{E}) + \varepsilon TS - \varepsilon pV + \varepsilon \mu_1 N_1 + \dots + \varepsilon \mu_K N_K \\ U((1 + \varepsilon)\mathbb{E}) &= U(\mathbb{E}) + \varepsilon \left[TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \right] \end{aligned} \quad (2.106)$$

por otra parte, usando la homogeneidad de primer orden (2.100) de la energía interna con respecto a las variables extensivas \mathbb{E} , tenemos

$$\begin{aligned} U((1 + \varepsilon)\mathbb{E}) &= (1 + \varepsilon)U(\mathbb{E}) \\ U((1 + \varepsilon)\mathbb{E}) &= U(\mathbb{E}) + \varepsilon U(\mathbb{E}) \end{aligned} \quad (2.107)$$

comparando las Ecs. (2.106) y (2.107) resulta

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \quad (2.108)$$

conocida como ecuación de Euler. Vemos que la naturaleza homogénea de primer orden expresada por (2.100) nos conduce a que la ecuación (2.99) se puede integrar trivialmente para obtener (2.108). Este hecho no es obvio ya que las Ecs. (2.105) nos dicen que T, p y μ_i son funciones de S, V, N_i . Si calculamos el diferencial total de la ecuación de Euler (2.108) obtenemos

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i + S dT - V dp + \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i \quad (2.109)$$

comparando las Ecs. (2.99) y (2.109) vemos que se debe cumplir la condición

$$0 = S dT - V dp + \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i \quad (2.110)$$

por supuesto la ecuación (2.110) tendría términos adicionales si hubiese otras formas de intercambio de energía. La ecuación (2.110) se conoce como **relación de Gibbs-Duhem**. Esta relación implica que las variables intensivas T, p, μ_i conjugadas a las variables extensivas S, V, N_i no son totalmente independientes entre sí. Esto se puede entender si tenemos en cuenta que a partir de tres variables de estado extensivas por ejemplo S, V, N solo se pueden generar dos variables intensivas de estado e.g. S/N y V/N . Todas las demás combinaciones se pueden expresar con estas dos.

En la relación de Gibbs-Duhem Ec. (2.110) las variables de estado extensivas S, V, N_i son ahora funciones de las variables de estado intensivas T, p, μ_i , y dicha ecuación posibilita eliminar una de estas variables.

2.17 Potencial químico del gas ideal

Es posible obtener el potencial químico de un gas ideal como función de T, p por medio de la relación de Gibbs-Duhem (2.110). La Ec. (2.110) para una sola especie de partículas nos da

$$0 = S dT - V dp + N d\mu \quad (2.111)$$

despejando $d\mu$ de esta relación

$$d\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N} dT + \frac{V(p, T)}{N} dp$$

sustituyendo $S(p, T)$ por la relación (2.50) Pág. 46 y usando $V(T, p) = NkT/p$, la relación anterior queda

$$d\mu(p, T) = -\left\{ s_0 k + k \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right\} dT + kT \frac{dp}{p} \quad (2.112)$$

Puesto que μ es una cantidad de estado, tenemos que $d\mu$ es un diferencial exacto [puede verificarse explícitamente la condición necesaria y suficiente Ec. (1.51) Pág. 26]. En consecuencia, el proceso de integración entre un punto inicial (T_0, p_0) y un punto final (T, p) lo podemos hacer por el camino que queramos en el espacio $T - p$.

Escogiendo en particular el camino definido en la Fig. ??? en el cual $p = p_0$ en la primera parte y $dT = 0$ en la segunda parte, la integración de (2.112) nos da

$$\mu(p, T) - \mu(p_0, T_0) = -\int_{T_0}^T \left[s_0 k + \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \quad (2.113)$$

utilizando la identidad

$$\int dx \ln x = x \ln x - x$$

evaluamos (2.113) para obtener

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu(p_0, T_0) - s_0 k (T - T_0) - \frac{5}{2} k T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{5}{2} k (T - T_0) + k T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \\ \mu(p, T) &= \mu(p_0, T_0) - k T \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) k (T - T_0) \end{aligned} \quad (2.114)$$

Como es usual en termodinámica solo obtenemos la diferencia de potencial químico entre los puntos inicial y final. El potencial químico depende principalmente de la energía cinética promedio de las partículas, que a su vez es proporcional a kT . Para agregar una partícula al gas ideal de temperatura T y presión p en equilibrio, requerimos la energía $\mu(p, T)$ dada por la Ec. (2.114), sin importar cuantas partículas tiene el gas previamente. Por supuesto, se asume que el gas debe tener muchas partículas para que sean válidas las ecuaciones de estado.

2.18 Ecuación de Euler para un gas ideal

Para un gas ideal compuesto por una sola especie de partículas veremos que el cumplimiento de la ecuación de Euler

$$U = TS - pV + \mu N \quad (2.115)$$

conducirá a una relación entre las constantes aditivas (aún sin determinar) $\mu(p_0, T_0)$ y $s(p_0, T_0)$ asociadas al potencial químico y la entropía respectivamente. Consideraremos a N, p y T como nuestras variables independientes. Partiendo de las ecuaciones (2.3) y (2.50) junto con la ecuación de estado del gas ideal, tenemos

$$U = \frac{3}{2} N k T \quad ; \quad pV = N k T \quad (2.116)$$

$$TS = N k T s_0 + N k T \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (2.117)$$

de la Ec. (2.114) se tiene que

$$N\mu = N\mu_0 + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) N k (T - T_0) - N k T \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (2.118)$$

sustituyendo (2.116), (2.117) y (2.118) en la ecuación de Euler (2.115) para el gas ideal queda

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} N k T &= N k T s_0 + N k T \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} - N k T + \\ &+ N\mu_0 + \frac{5}{2} N k (T - T_0) - s_0 N k (T - T_0) - N k T \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \end{aligned}$$

de lo cual se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} k T &= k T s_0 - k T + \mu_0 + \frac{5}{2} k (T - T_0) - s_0 k (T - T_0) \\ \frac{3}{2} k T - k T s_0 + k T - \frac{5}{2} k (T - T_0) + s_0 k (T - T_0) &= \mu_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{3}{2}kT - kTs_0 + kT - \frac{5}{2}kT + \frac{5}{2}kT_0 + kTs_0 - kT_0s_0 &= \mu_0 \\ \frac{3}{2}kT + kT - \frac{5}{2}kT - kTs_0 + kTs_0 + \frac{5}{2}kT_0 - kT_0s_0 &= \mu_0 \\ \frac{5}{2}kT_0 - kT_0s_0 &= \mu_0\end{aligned}$$

quedando finalmente

$$\mu_0 \equiv \mu(p_0, T_0) = \left(\frac{5}{2} - s_0\right) kT_0 \quad (2.119)$$

y puesto que esta relación no depende de p, T sino solo de los valores iniciales (p_0, T_0) que son completamente arbitrarios pero fijos, la ecuación de Euler (2.115) para el gas ideal será válida siempre y cuando se cumpla la relación (2.119) para las constantes aditivas μ_0 y s_0 .

Despejando s_0 de la Ec. (2.119) resulta

$$\begin{aligned}\mu_0 - \frac{5}{2}kT_0 &= -s_0kT_0 \\ s_0 &= \frac{5}{2} - \frac{\mu_0}{kT_0}\end{aligned} \quad (2.120)$$

y sustituyendo (2.120) en la Ec. (2.114), podemos reescribir la expresión para el potencial químico de un gas ideal en la forma

$$\begin{aligned}\mu(p, T) &= \mu_0 - kT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} + \left[\frac{5}{2} - \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu_0}{kT_0}\right) \right] k(T - T_0) \\ \mu(p, T) &= \mu_0 - kT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} + \left[\frac{\mu_0}{kT_0} \right] (kT - kT_0) \\ \mu(p, T) &= \mu_0 - kT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} + \left[\frac{\mu_0}{kT_0} \right] kT - \mu_0\end{aligned}$$

quedando finalmente

$$\mu(p, T) = kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} \right] \quad (2.121)$$

nótese que en la Ec. (2.121) nos hemos deshecho de la dependencia con s_0 que aparecía en (2.114). Solo hay dependencia con μ_0 .

Chapter 3

Transiciones de fase y reacciones químicas

En el presente capítulo vamos a considerar sistemas termodinámicos con diferentes fases y con diferentes tipos de partículas. Ya hemos visto que cada fase se puede entender como un sistema parcial del sistema total y que si las fases están en equilibrio, podemos aplicar las leyes y ecuaciones de estado que hemos utilizado hasta ahora, aplicadas a cada fase.

3.1 Regla de fase de Gibbs

Comenzaremos con un sistema aislado que contiene K diferentes especies de partículas (componentes químicos) y P diferentes fases (sólido, líquido, gaseoso, ...). Denotaremos las fases con un supraíndice (i) con $i = 1, 2, \dots, P$. En tanto que las especies de partículas se denotarán con un subíndice $n = 1, 2, \dots, K$. Aplicando la primera ley de la termodinámica para cada fase para cambios de estado reversibles, tenemos que

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{n=1}^K \mu_n^{(i)}dN_n^{(i)} \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, P \quad (3.1)$$

por supuesto, pueden aparecer más términos tales como efectos eléctricos, magnéticos etc. si existen otras formas de intercambio de energía. La primera ley (3.1) aplicada a cada fase posee $K + 2$ variables extensivas¹ $S^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}$. Por tanto, para P fases tendremos un total de $P(K + 2)$ variables extensivas.

Adicionalmente, si el sistema total está en equilibrio termodinámico, tenemos condiciones del tipo (2.67) para las variables intensivas asociadas

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(P)} && \text{Equilibrio Térmico} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(P)} && \text{Equilibrio Mecánico} \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(P)} \quad ; \quad n = 1, 2, \dots, K && \text{Equilibrio químico} \end{aligned} \quad (3.2)$$

tenemos $K + 2$ líneas de ecuaciones (la última línea son realmente K líneas), y cada línea tiene $P - 1$ ecuaciones. Tenemos un total de $(K + 2)(P - 1)$ ecuaciones (condiciones de equilibrio). Ahora bien, dado que $T^{(i)}, p^{(i)}, \mu_n^{(i)}$ son funciones de las variables extensivas $S^{(i)}, V^{(i)}, N_n^{(i)}$ podemos eliminar una variable con cada ecuación. En consecuencia el número de variables extensivas requeridas para determinar el estado de equilibrio del sistema total será el número total de variables extensivas menos el número de ecuaciones (ligaduras) de equilibrio

$$E = (K + 2)P - (K + 2)(P - 1) = K + 2$$

¹En general serán $K + 2 + M$ variables extensivas siendo M el número de términos adicionales de cambio de energía que puedan aparecer con respecto a la Ec. (3.1).

Podemos ver que este número es **independiente del número de fases del sistema**. Si consideramos que hay exactamente P variables extensivas (e.g. $V^{(i)}$ con $i = 1, 2, \dots, P$) que determinan el tamaño de las fases (i.e. el volumen que cada una ocupa) el número de variables intensivas requeridas será

$$F = K + 2 - P \quad (3.3)$$

La Ec. (3.3) se conoce como la regla de fase de Gibbs. Veamos algunos ejemplos de su validez. Pensemos en un recipiente cerrado que contiene vapor de una sola especie química. En este caso, $K = P = 1$ pues tenemos una sola especie de partículas y una sola fase. Para esta situación necesitamos $K + 2 = 3$ variables extensivas para tener una descripción completa del sistema, por ejemplo S, V, N . Las propiedades intensivas se describen completamente con

$$F = 1 + 2 - 1 = 2$$

dos variables intensivas, por ejemplo p y T . En tal caso $U/V, S/V, N/V$ etc. serán fijadas y especificando adicionalmente V se obtienen todas las cantidades extensivas.

Ahora supongamos que en el recipiente tenemos vapor y líquido de una sola especie. Si este sistema vapor-líquido está en equilibrio, solo requerimos una variable intensiva

$$F = 1 + 2 - 2 = 1$$

por ejemplo la temperatura. La presión de vapor asume automáticamente su valor en el equilibrio y las otras propiedades intensivas de las fases se pueden determinar. Para especificar además las propiedades extensivas podemos especificar por ejemplo V^{ni} y V^v (donde V^{ni} denota el volumen del líquido y V^v denota volumen del vapor), i.e. una variable extensiva para cada fase que determina el tamaño de la fase (también podemos tomar por ejemplo N^{ni} y N^v).

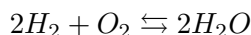
Ahora consideremos que en el recipiente tenemos vapor, líquido y hielo de una sola especie en equilibrio. Tenemos

$$F = 1 + 2 - 3 = 0$$

de manera que todas las variables intensivas están fijadas, la presión y la temperatura tienen valores fijos. Solo se puede variar el tamaño de las fases especificando V^{ni}, V^s y V^v (siendo V^{ni}, V^s y V^v volumen del líquido, sólido y vapor respectivamente). Este punto se conoce como **punto triple del sistema**. Si tenemos varias especies (componentes químicas) como por ejemplo aire y agua o términos adicionales de intercambio de energía en (3.1), se mantiene la validez de las ecuaciones con el valor correspondiente de K .

3.2 Reacciones químicas y equilibrio

Hasta el momento hemos considerado que las especies de partículas mantienen su naturaleza a lo largo del tiempo. Sin embargo, cuando hay varias especies pueden ocurrir reacciones químicas entre las partículas que convierten ciertas especies en otras. En tal caso debemos tener en cuentas ciertas ecuaciones de reacción. Por ejemplo



indicando que la reacción ocurre en ambos sentidos. Genéricamente podemos escribir estas ecuaciones de reacción en la forma

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots \quad (3.4)$$

es decir tenemos a_1 partículas de la especie A_1 que reaccionan con a_2 partículas de la especie A_2 etc, para formar b_1 partículas de la especie B_1 , b_2 partículas de la especie B_2 , etc. Las cantidades a_i, b_i se conocen en química como los **coeficientes estequiométricos**. La ecuación (3.4) es una condición para los números de partículas

$$N_{A_1}, N_{A_2}, \dots, N_{B_1}, N_{B_2}, \dots$$

puesto que los cambios en estos números están relacionados entre sí por la ecuación de reacción. Por ejemplo, sea dR un número arbitrario de reacciones del tipo dado en la Ec. (3.4). Se cumple entonces que

$$\begin{aligned} dN_{A_1} &= -a_1 dR, \quad dN_{A_2} = -a_2 dR, \quad \dots \\ dN_{B_1} &= b_1 dR, \quad dN_{B_2} = b_2 dR, \quad \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

los signos están relacionados con el hecho de que en cada reacción a_1 partículas de la especie A_1 y a_2 partículas de la especie A_2 etc. desaparecen en tanto que b_1 partículas de la especie B_1 , b_2 partículas de la especie B_2 , etc. son creadas. De la segunda ley de la termodinámica, la condición de equilibrio para un sistema aislado corresponde a la maximización de la entropía. Combinando esta condición con la primera ley (3.1), obtenemos la condición de equilibrio

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Si asumimos que U y V son constantes en tal sistema (sistema aislado en procesos isocóricos) resulta la condición

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (3.6)$$

Si se sustituye dN_i de la Ec. (3.5) en la Ec. (3.6) se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_i \mu_i dN_{A_i} + \sum_j \mu_j dN_{B_j} &= 0 \\ - \sum_i a_i \mu_i dR + \sum_j b_j \mu_j dR &= 0 \\ \sum_i a_i \mu_i &= \sum_j b_j \mu_j \end{aligned} \quad (3.7)$$

que resulta en una ligadura para los potenciales químicos, que depende de la ecuación de reacción (3.4). Vemos entonces que con cada ecuación de reacción podemos eliminar otra variable intensiva. Supongamos que tenemos R ecuaciones de reacción, la **regla de fase de Gibbs extendida** se escribe como

$$F = K + 2 - P - R$$

el número total de variables extensivas

$$E = K + 2 - R$$

también disminuye. Esto se debe a que para cada fase solo $K - R$ componentes tienen números de partículas independientes. Los otros números se calculan por medio de las ecuaciones de reacción.

3.3 Ecuación de Clausius-Clapeyron

La idea es derivar una ecuación que permita determinar la presión de vapor de un sistema termodinámico en el cual el líquido y el vapor estén en equilibrio. Tenemos las siguientes condiciones de equilibrio para dos subsistemas que pueden intercambiar calor, volumen y partículas

$$T_{ni} = T_v, \quad p_{ni} = p_v, \quad \mu_{ni} = \mu_v$$

No obstante, debido a las relaciones de Gibbs-Duhem estas condiciones no son todas independientes: Si conocemos la ecuación de estado y asumimos que T y p son dados, podemos calcular μ_{ni} y μ_v . La ecuación

$$\mu_{ni}(p, T) = \mu_v(p, T) \quad (3.8)$$

nos da una relación entre p y T de modo que podemos calcular la presión de vapor para una temperatura dada. Si la temperatura cambia en una cantidad dT , entonces la presión debe cambiar en cierta cantidad dp para mantener el equilibrio. Ahora bien, de acuerdo con la Ec. (3.8) los correspondientes cambios en los potenciales químicos deben cumplir

$$d\mu_{ni}(p, T) = d\mu_v(p, T) \quad (3.9)$$

y a partir de la relación de Gibbs Duhem

$$S dT - V dp + N d\mu = 0$$

podemos despejar $d\mu$

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp \quad (3.10)$$

usando (3.10) cada miembro en la ecuación (3.9) se puede expresar en la forma

$$d\mu_{ni}(p, T) = -\frac{S_{ni}}{N_{ni}} dT + \frac{V_{ni}}{N_{ni}} dp \quad (3.11)$$

$$d\mu_v(p, T) = -\frac{S_v}{N_v} dT + \frac{V_v}{N_v} dp \quad (3.12)$$

definiendo

$$s_{ni} = \frac{S_{ni}}{N_{ni}}, \quad v_{ni} = \frac{V_{ni}}{N_{ni}}; \quad s_v = \frac{S_v}{N_v}, \quad v_v = \frac{V_v}{N_v}$$

reescribimos (3.11) y (3.12) en la forma

$$d\mu_{ni}(p, T) = -s_{ni}dT + v_{ni}dp; \quad d\mu_v(p, T) = -s_vdT + v_vdp \quad (3.13)$$

combinando las Ecs. (3.9) y (3.13) obtenemos

$$-s_{ni}dT + v_{ni}dp = -s_vdT + v_vdp$$

$$\begin{aligned} dp(v_{ni} - v_v) &= dT(s_{ni} - s_v) \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{(s_{ni} - s_v)}{(v_{ni} - v_v)} \end{aligned} \quad (3.14)$$

la relación (3.14) se conoce como **ecuación de Clausius-Clapeyron**. Es una ecuación diferencial para la presión de vapor $p(T)$ que se puede resolver si se conoce la entropía y el volumen por partícula como funciones de T y p .

La cantidad

$$S_v - S_{ni} = \frac{\Delta Q_{ni \rightarrow v}}{T}$$

es la diferencia de entropía entre las fases de líquido y vapor. Para una temperatura de evaporación dada, esta diferencia de entropía está asociada a la cantidad de calor $\Delta Q_{ni \rightarrow v}$ que se tiene que añadir para evaporar **todas** las partículas de la fase líquida llevándolas a la fase de vapor. Esta cantidad depende en general de la cantidad de líquido que hay en el sistema. Por ello es más conveniente escribir las relaciones en términos de las variables intensivas asociadas por unidad de material e.g. por partícula, por gramo, o por mol

$$s_v - s_{ni} = \frac{S_v}{N_v} - \frac{S_{ni}}{N_{ni}} = \frac{\Delta Q'_{ni \rightarrow v}}{T} \quad (3.15)$$

$$\Delta Q'_{ni \rightarrow v} \equiv \frac{Q_v}{N_v} - \frac{Q_{ni}}{N_{ni}} \quad (3.16)$$

donde el signo ha sido escogido de acuerdo con la dirección líquido \rightarrow vapor. Vemos que $\Delta Q'_{ni \rightarrow v}$ es la cantidad de calor necesaria para evaporar una partícula. En general $\Delta Q'_{ni \rightarrow v}$ dependerá de la presión (presión de vapor) y

temperatura. Para muchos casos y para diferencias de temperatura no muy grandes, este calor de evaporación se puede considerar constante. Similarmente las variables intensivas v_v , v_{ni} (volumen por partícula en las fases vapor y líquida respectivamente) son en general funciones de la presión del vapor y la temperatura. Combinando (3.14) con (3.15) obtenemos una ecuación diferencial para $p(T)$ en términos del **calor de evaporación por partícula** $\Delta Q'_{ni \rightarrow v}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'_{ni \rightarrow v}}{T(v_v - v_{ni})} \quad (3.17)$$

en general $\Delta Q'_{ni \rightarrow v}$ puede ser una función complicada de la presión de vapor p y de la temperatura de evaporación T , aunque en muchos casos se puede considerar constante la cantidad $\Delta Q'_{ni \rightarrow v}/(v_v - v_{ni})$.

Para un gas ideal el volumen ocupado por N_A partículas a temperatura ambiente ($\approx 20^\circ C$) y presión de una atmósfera es 22400 cm^3 , en tanto que un líquido como el agua ocupa un volumen de 18 cm^3 bajo estas condiciones. En general se cumple que $v_v \gg v_{ni}$ de modo que se puede aproximar la Ec. (3.17) en la forma

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta Q'}{T v_v} \quad (3.18)$$

las cantidades intensivas $\Delta Q'$ y v_v pueden definirse por mol en lugar de por partícula. No obstante, la aproximación $v_v \gg v_{ni}$ resulta muy mala a medida que nos aproximamos al punto crítico. Cerca de tal punto ocurre que $v_v \approx v_{ni}$ y $\Delta Q'_{ni \rightarrow v} \approx 0$, pero el cociente $\Delta Q'_{ni \rightarrow v}/(v_v - v_{ni})$ permanece constante.

3.4 Presión de vapor de un sistema simple líquido-vapor

Para un sistema líquido-vapor en equilibrio, tomaremos las suposiciones más simples. Asumiremos que el calor de evaporación por partícula no depende de la presión ni de la temperatura, y que el vapor se comporta como un gas ideal.

Al considerar al vapor como gas ideal la suposición $v_v \gg v_{ni}$ resulta muy adecuada. Por tanto, comenzaremos con la Ec. (3.18)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'}{T v_v} \quad (3.19)$$

usando la ecuación de estado de gas ideal tenemos que

$$\begin{aligned} v_v &\equiv \frac{V_v}{N_v} = \frac{kT}{p} \\ T v_v &= \frac{kT^2}{p} \end{aligned}$$

que al sustituirse en (3.19) queda

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{p}{kT^2} \Delta Q' \Rightarrow \\ \frac{dp}{p} &= \frac{dT}{kT^2} \Delta Q' \end{aligned}$$

podemos integrar después de separar variables, por ejemplo desde una temperatura inicial T_0 y una presión de vapor inicial p_0 hasta los valores finales T y p

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

o equivalentemente

$$p(T) = p(T_0) \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (3.20)$$

vemos que con $\Delta Q' > 0$, la presión de vapor aumenta muy rápidamente con la temperatura. Puede demostrarse que la ecuación (3.20) se cumple bajo las mismas condiciones también para la presión de sublimación de un sólido, en la cual usualmente se cumple $v_{solid} \ll v_v$, pero el calor de sublimación es mayor. En consecuencia, la curva de presión para la sublimación es más inclinada que la curva de presión de vapor (ver Fig. ???). Ambas curvas convergen en el punto triple como se aprecia en la Fig. ???.

3.5 Construcción de Maxwell

Cuando se construyó la ecuación de estado de van der Waals

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \quad (3.21)$$

se observaron algunas inconsistencias. Por ejemplo, las isothermas de la ecuación de van der Waals mostraban regiones de presión negativa y regiones mecánicamente inestables con $\partial p / \partial V > 0$, en las cuales el gas se comprime espontáneamente. Ciertamente, estas predicciones no son correctas físicamente. A continuación veremos que estas contradicciones se pueden resolver considerando la transición de fase de gas a líquido (licuefacción). Para la mayoría de los gases, una compresión a temperatura constante comienza a licuar el gas por debajo de cierto volumen crítico V_1 . En consecuencia, los comportamientos no físicos de la ecuación de van der Waals provienen de considerar una ecuación de gas puro, en una región en donde en realidad coexiste una fase líquida con una gaseosa.

Cuando el vapor y el líquido están en equilibrio se establece cierta presión de vapor p_v , que ya se calculó en la sección 3.4 para un gas ideal a partir de las condiciones de equilibrio

$$p_{ni} = p_v, \quad T_{ni} = T_v; \quad \mu_{ni}(p, T) = \mu_v(p, T) \quad (3.22)$$

Si comenzamos una compresión isotérmica con un sistema puramente gaseoso, el sistema se sigue comportando como gas puro hasta un cierto volumen crítico V_1 en el cual comienza la licuación, si continuamos la compresión isotérmica aumentará el líquido a expensas de la disminución del gas hasta que se alcanza otro volumen crítico V_2 para el cual la licuefacción está completa quedando solo fase líquida. De allí en adelante se requieren grandes presiones para continuar la compresión isotérmica, ya que los líquidos son casi incompresibles. En esta sección nos concentraremos a estudiar la región de coexistencia entre las fases líquida y gaseosa.

Es notable el hecho de que durante la compresión entre V_1 y V_2 (i.e. en la región de coexistencia de las dos fases) la presión de vapor $p_v(T)$ depende únicamente de la temperatura y no del volumen de vapor V_v , de manera que las líneas isotérmicas en un diagrama pV son horizontales (comportamiento muy distinto al de un gas puro bien sea ideal o de van der Waals).

Es también notable que ni la densidad del líquido (dada por N/V_2) ni la densidad del vapor (dada por N/V_1) cambian durante esta transición de fase. En consecuencia, el incremento de la densidad promedio generada por la transición desde V_1 hasta V_2 es causada solamente por la creación de más y más líquido con la correspondiente reducción del volumen parcial de la fase de vapor.

Si conocemos las temperaturas y potenciales químicos del vapor y el líquido, podemos calcular la presión de vapor por medio de la Ec. (3.22). Sin embargo, vamos a utilizar un método alternativo conocido como **construcción de Maxwell**. Para un sistema con número fijo de partículas y a una temperatura dada, la energía interna $U(V, T)$ es una función de estado que solo dependerá del volumen. Por tanto al integrar la primera ley Ec. (2.41) Pág. 44, a temperatura y número de partículas constante (asumiendo que el trabajo es del tipo mecánico y químico solamente) se tiene

$$\Delta U = T(S_2 - S_1) - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

la integral se realiza entre los volúmenes V_1 y V_2 con entropías asociadas S_1 y S_2 , para los cuales hay solo fase gaseosa y fase solo líquida respectivamente (i.e. la integral se realiza dentro de la región de coexistencia de las

dos fases en un proceso isotérmico). Dado que U es función de estado y por tanto proviene de una diferencial exacta, podemos calcular ΔU por cualquier trayectoria en el espacio pV . Vamos a calcular por dos trayectorias para luego igualar los resultados. (a) El camino directo con presión de vapor constante

$$p(V) = p_{ni} = p_v = cte$$

y (b) A lo largo de una curva isotérmica de van der Waals para la cual $T = cte$. Despejando la presión de la ecuación de van der Waals (3.21) tenemos que²

$$p_W(V) = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (3.23)$$

donde p_W denota presión de van der Waals. Para el primer camino de integración se tiene simplemente

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= \Delta Q - \int_{V_1}^{V_2} p_v dV ; \quad \Delta Q \equiv T(S_2 - S_1) \\ \Delta U_1 &= \Delta Q - p_v(V_2 - V_1) ; \quad \Delta Q \equiv T(S_2 - S_1) \end{aligned}$$

donde ΔQ se conoce como **calor latente de la transición de fase**. Para el segundo camino de integración sobre la curva isotérmica de van der Waals se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= \Delta Q - \int_{V_1}^{V_2} p_W(V) dV \\ \Delta U_2 &= \Delta Q - \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \right] dV \\ \Delta U_2 &= \Delta Q - NkT \ln \left(\frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} \right) - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \end{aligned}$$

y la condición de que U sea función de estado nos lleva a

$$\Delta U_1 = \Delta U_2$$

que implica

$$- \int_{V_1}^{V_2} p_v dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_W(V) dV \quad (3.24)$$

o equivalentemente

$$-p_v(V_2 - V_1) = -NkT \ln \left(\frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} \right) - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (3.25)$$

En principio se puede obtener la presión de vapor p_v al igual que los volúmenes (desconocidos) V_1 y V_2 resolviendo la ecuación de van der Waals para $V_1(p_v, T)$ y para $V_2(p_v, T)$. Nótese que para valores dados de p_v y T , la Fig. ??? nos indica que la curva isotérmica de van der Waals nos genera una tercera solución inestable en el punto C .

Sin embargo, la Ec. (3.25) tiene una interpretación geométrica más sencilla. Dicha ecuación [o equivalentemente la Ec. (3.24)], nos dice que el área $p_v(V_2 - V_1)$ del rectángulo entre V_1 y V_2 (área bajo la curva de la presión de vapor constante), es igual al área bajo la curva isotérmica de van der Waals.

De la figura ???, podemos decir que equivalentemente que si tomáramos el nuevo eje X sobre la línea horizontal de la presión de vapor, el área (algebraica) bajo la curva isotérmica entre V_2 y V_1 debe ser nula. Por tanto, la

²Como ya se dijo, no es de esperarse que en esta región la ecuación de van der Waals haga buenas predicciones, ya que esta ecuación presupone que solo tenemos una fase gaseosa, en tanto que aquí estamos en la región de coexistencia de las fases líquida y gaseosa. Sin embargo, la línea isotérmica de van der Waals define una trayectoria que podemos elegir para calcular la energía interna, ya que esta integral no depende de la trayectoria. En particular, podemos calcular la energía por cualquier trayectoria incluso si no es física.

magnitud del área (positiva) ABC debe ser igual a la magnitud del área (negativa) CDE. Esto se conoce como la **construcción de Maxwell**. El cálculo explícito de la Ec. (3.25) es equivalente a la construcción de Maxwell.

Hasta el momento hemos caracterizado la región de coexistencia solo para una temperatura fija. Para encontrar la zona de coexistencia completa debemos variar la temperatura. Una manera muy ilustrativa de pintar la zona de coexistencia en un diagrama pV es la siguiente: para una temperatura dada T_1 pintamos el par de puntos $A(T_1)$ y $E(T_1)$ [es decir los puntos $(V_2(T_1), p_v(T_1))$ y $(V_1(T_1), p_v(T_1))$] en otro diagrama pV . Nótese que este par de puntos tendrían la misma ordenada $p_v(T_1)$ pero diferente abscisa. Luego, procedemos a pintar estos puntos barriendo de manera continua la temperatura hasta cierta temperatura T_c en la cual los puntos $A(T_c)$ y $E(T_c)$ coinciden, de modo que la curva alcanza un máximo local. La curva trazada de esta forma corresponde a la frontera de la región de coexistencia de fases como se ilustra en la Fig. ???, en donde la región de coexistencia es la zona sombreada. En esta figura también se han pintado curvas isotérmicas de van der Waals para varias temperaturas.

Nótese que dentro de la zona sombreada de coexistencia de las dos fases las isothermas de van der Waals no son físicas debido a que no tenemos un estado gaseoso puro. Por tanto, las isothermas de van der Waals deben ser reemplazadas por líneas rectas horizontales (que sí son físicas) para la presión de vapor (indicando que la presión de vapor es independiente del volumen como ocurre en la zona de coexistencia).

El máximo de la curva de coexistencia que denominamos punto crítico K , está sobre la isoterma de van der Waals que solo tiene un punto de inflexión (en lugar de los extremos DB que son un mínimo y un máximo local respectivamente)³. Por encima de la temperatura crítica ya no es posible hacer una construcción de Maxwell, debido a que el gas y el líquido ya no pueden distinguirse.

En la Figura ??? se ilustra un proceso cíclico con un gas real partiendo de (V_1, T_1) [que claramente es un punto en la frontera de la zona de coexistencia], siendo V_1 el volumen crítico de licuefacción (a la temperatura T_1) y siendo T_1 menor que la temperatura crítica. El ciclo se realiza de la manera siguiente:

(1) Partiendo de (V_1, T_1) [donde hay solo gas] comprimimos isotérmicamente hasta que todo el gas se haya licuado (i.e. hasta el volumen V_2 a temperatura T_1). Como estamos en la zona de coexistencia, el proceso isotérmico es claramente una línea recta horizontal.

(2) Desde (V_2, T_1) incrementamos la temperatura isocóricamente (a volumen V_2) hasta un punto por encima de la temperatura crítica ($T_2 > T_{cr}$). Es claro que el punto final de esta etapa (V_2, T_2) está por fuera (por encima) de la zona de coexistencia, de manera que tenemos gas puro, o al menos una mezcla indistinguible.

(3) Desde (V_2, T_2) [teniendo gas puro] expandimos isotérmicamente el gas hasta el volumen inicial V_1 . Esta expansión ocurre a lo largo de una isoterma de van der Waals, ya que aquí solo hay gas.

(4) Esta etapa consiste en disminuir isocóricamente la temperatura desde T_2 hasta llegar de nuevo al punto inicial (V_1, T_1) con $T_1 < T_{cr} < T_2$. En la cuarta y última etapa para cerrar el ciclo, se puede recuperar el estado gaseoso inicial sin que se evidencie una segunda transición de fase (que se generaría por el decrecimiento de temperatura a volumen constante).

Esto implica que por encima de la temperatura crítica (isoterma crítica) no hay una distinción razonable entre el estado líquido y el gaseoso, esta distinción solo es palpable por debajo de la temperatura crítica, dado que los líquidos y gases poseen diferentes densidades y en consecuencia existe una frontera superficial entre las fases. En el punto crítico en cambio la densidad del líquido y el gas tienen iguales valores, y la distinción entre las fases ya no es posible por encima de la temperatura crítica.

En virtud de la importancia del punto crítico, es de interés calcular las cantidades críticas T_{cr} , p_{cr} y V_{cr} a partir de la ecuación de van der Waals. El punto crítico se caracteriza por el hecho de que la primera y segunda derivada de las isothermas de van der Waals se anulan, dado que es un punto de inflexión (o punto de silla)

$$\left. \frac{\partial p_W}{\partial V} \right|_{T_{cr}, V_{cr}} = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial^2 p_W}{\partial V^2} \right|_{T_{cr}, V_{cr}} = 0 \quad (3.26)$$

³Efectivamente, solo sobre el punto de inflexión coinciden los puntos E y A , cuando la isoterma de van der Waals se intersecta con la línea horizontal de la presión de vapor.

sustituyendo (3.23) en (3.26) se obtiene las siguientes condiciones

$$-\frac{NkT_{cr}}{(V_{cr} - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_{cr}^3} = 0 \quad ; \quad 2\frac{NkT_{cr}}{(V_{cr} - Nb)^3} - 6\frac{aN^2}{V_{cr}^4} = 0 \quad (3.27)$$

Rearreglando estas ecuaciones y dividiéndolas se obtiene

$$V_{cr} - Nb = \frac{2}{3}V_{cr}$$

de modo que el volumen crítico estará dado por

$$V_{cr} = 3Nb \quad (3.28)$$

que es el triple del volumen que ocupan todas las partículas. Insertando (3.28) en (3.27) se obtiene

$$T_{cr} = \frac{2aN}{kV_{cr}^3} (V_{cr} - Nb)^2 = \frac{2aN}{kV_{cr}^3} \frac{4}{9}V_{cr}^2 = \frac{8a}{27kb} \quad (3.29)$$

a partir de V_{cr} y T_{cr} de las ecuaciones (3.28) y (3.29) junto con la ecuación (3.23) de van der Waals obtenemos para la presión crítica

$$p_{cr} = \frac{Nk(8a)}{(2bN)(27kb)} - \frac{aN^2}{9b^2N^2} = \frac{a}{27b^2}$$

por tanto las cantidades críticas están unívocamente determinadas por los parámetros fenomenológicos a y b de la ecuación de van der Waals. Por tanto para todos los gases reales se tiene

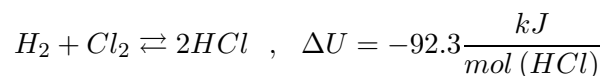
$$\frac{p_{cr}V_{cr}}{NkT_{cr}} = \frac{a(3bN)(27kb)}{(27b^2)(Nk)(8a)} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (3.30)$$

los valores experimentales para la Ec. (3.30) oscilan entre 0.25 y 0.35, que confirma la validez cualitativa de la ecuación de van der Waals. Inversamente, se puede considerar que la medida de los datos críticos de un gas nos provee de un método para obtener las constantes a y b .

Por otro lado, es posible encontrar experimentalmente las partes metaestables AB y DE de la isoterma de van der Waals en circunstancias de no equilibrio. Si se comprime muy cuidadosamente un gas a temperatura constante (evitando cambios abruptos) podemos seguir la isoterma más allá del punto A casi hasta el punto B . Similarmente ocurre para la expansión isotérmica más allá del punto E hasta el punto D . Se habla entonces de **condensación retardada** o **ebullición retardada** respectivamente. El sistema es metaestable en esta región y se pasa al estado estable de coexistencia de fases incluso con muy pequeñas perturbaciones. Este mismo fenómeno también se observa en procesos isocóricos con cambio de temperatura. En tal caso hablamos de líquido supercalentado o vapor superrefrigerado, respectivamente. Adicionalmente, ocurre el mismo fenómeno para la transición de fase sólido-líquido.

3.6 La ley de acción de masas

Vamos a considerar un recipiente con una mezcla de gases ideales que reaccionan entre sí, por ejemplo a través de la ecuación (3.4). Tomemos concretamente la reacción



en la cual una energía de $-92.3kJ/mol$ es liberada (reacción exotérmica) en un sistema aislado por mol de ácido clorhídrico.

La energía interna de un gas ideal es puramente térmica en el sentido de que solo depende de la temperatura

$$U_{ideal} = \frac{3}{2}NkT$$

para la presente situación debemos corregir esta expresión de gas ideal para tener en cuenta energías internas adicionales debidas a las diferentes especies y a la estructura interna de las partículas, sus diferencias de masa etc. Por ejemplo, el sistema formado por una molécula de H_2 junto con una molécula de Cl_2 , difiere del sistema formado por dos moléculas de HCl en virtud de la energía de su enlace químico, la cual es liberada en la reacción. Estas energías adicionales deben incluirse en la expresión para la energía interna para cada especie i con N_i partículas a presión p_i y temperatura T

$$U_i(N_i, T, p_i) = N_i \varepsilon_i + \frac{3}{2}N_i kT \quad , \quad p_i V = N_i kT \quad (3.31)$$

Donde p_i son las presiones parciales de cada especie. Las energías ε_i definen diferentes puntos cero de las escalas de energía de cada especie de partículas⁴. De nuevo como ejemplo la diferencia

$$2\varepsilon_{HCl} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{Cl_2}$$

es la diferencia de la energía de enlace entre dos moléculas de HCl y una molécula de H_2 y Cl_2 respectivamente.

Por lo anterior, las constantes ε_i deben aparecer también en los potenciales químicos de los gases ideales para cada especie, ya que las escalas de energía de los potenciales químicos también se corren una con respecto a otra. Por tanto, la Ec. (2.121) asociada a cada especie i , se recalibra con la energía ε_i

$$\mu_i(p_i, T) = \varepsilon_i + kT \left[\frac{\mu_i(p_0, T_0)}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p_i} \right) \right\} \right] \quad (3.32)$$

Nótese que p_0 no tiene índice de especie ya que p_0, T_0 es un punto de referencia para definir cada μ_i , pero el punto de referencia es el mismo para todas las especies. De hecho la ecuación (3.32) se obtiene de la ecuación (3.31) (i.e. de la corrección para la energía interna y la ecuación de estado) con el mismo procedimiento que se realizó en la sección 2.18, partiendo de las Ecs. (2.116, 2.117) para llegar a la expresión (2.121). Para cada especie en particular, se debe insertar en su potencial químico la presión parcial asociada a tal especie, ya que cada componente por sí sola satisface las relaciones termodinámicas de un gas ideal con N_i partículas y presión p_i a la temperatura T común para todas las especies. Tenemos que

$$p = \sum_{i=1}^K p_i \quad , \quad N = \sum_{i=1}^K N_i \quad \Rightarrow \quad pV = NkT$$

Nótese que el volumen también es común a todas las partículas, ya que las distintas especies están mezcladas y asumimos que cada especie está presente en cada elemento de volumen (pequeño macroscópicamente, pero que contiene muchas partículas), de modo que es razonable asumir que cada especie ocupa el mismo volumen. Ahora bien, el cociente entre una presión parcial y la presión total es

$$\frac{p_i}{p} = \frac{N_i kT/V}{NkT/V} = \frac{N_i}{N}$$

de modo que el cociente

$$\frac{p_i}{p} = \frac{N_i}{N} = X_i \quad (3.33)$$

⁴Nótese que si tenemos un solo tipo de partícula, esta corrección resulta ser un corrimiento constante de la energía total, y por tanto irrelevante.

es la fracción molar de la especie i y mide la concentración de tal componente. Puesto que la fracción molar es un buen parámetro de entrada para medir experimentalmente, es conveniente reescribir la ecuación (3.32) en términos de las fracciones molares X_i . Para ello usamos

$$\frac{p_0}{p_i} = \frac{p_0}{p X_i}$$

con lo cual la Ec. (3.32) queda

$$\begin{aligned} \mu_i(p_i, T) &= \varepsilon_i + kT \left[\frac{\mu_i(p_0, T_0)}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \frac{1}{X_i} \right) \right\} \right] \\ &= \varepsilon_i + kT \left[\frac{\mu_i(p_0, T_0)}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] + kT \ln X_i \\ \mu_i(p_i, T) &= \mu_i(p, T) + kT \ln X_i \end{aligned} \quad (3.34)$$

Esta ecuación nos dice que el potencial químico μ_i con presión parcial p_i inmerso en la presión total p (o con concentración X_i en la muestra total) se puede calcular a partir del potencial químico de un gas puro hecho solo con la especie i con presión total p , introduciendo un término adicional que depende de la concentración de la especie i . La ventaja es que todos los potenciales químicos de cada especie se refieren a la misma presión total p (que es además la que se mide directamente en un experimento con la muestra mezclada), el efecto de las presiones parciales ha quedado en la fracción molar X_i (también más medible experimentalmente). A manera de consistencia, se observa que si el gas es puro solo hay una especie de modo que $X_i = 1$ y $\ln X_i = 0$, de modo que desaparece la contribución adicional en (3.34).

De hecho, esta dependencia de la concentración no solo es válida para gases ideales, sino que también es válida para soluciones diluídas de diferentes componentes en un solvente (i.e. líquidos mezclados en lugar de gases mezclados). De hecho, una solución se denomina **ideal** precisamente cuando obedece la Ec. (3.34) para cada especie i en la solución. Ahora bien, la ecuación (3.7) de equilibrio (válida para sistema aislado con volumen constante) nos dice que

$$\sum_i a_i \mu_i(p_i, T) = \sum_j b_j \mu_j(p_j, T) \quad (3.35)$$

Insertando la Ec. (3.34), en la ecuación (3.35), se obtiene

$$\sum_i a_i [\mu_i(p, T) + kT \ln X_i] = \sum_j b_j [\mu_j(p, T) + kT \ln X_j]$$

de modo que

$$\sum_i a_i \mu_i(p, T) - \sum_j b_j \mu_j(p, T) = kT \left(\sum_j b_j \ln X_j - \sum_i a_i \ln X_i \right)$$

o equivalentemente

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} \left[\sum_i a_i \mu_i(p, T) - \sum_j b_j \mu_j(p, T) \right] &= \left(\sum_j \ln X_j^{b_j} - \sum_i \ln X_i^{a_i} \right) \\ \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left[\sum_i a_i \mu_i(p, T) - \sum_j b_j \mu_j(p, T) \right] \right\} &= \exp \left(\sum_j \ln X_j^{b_j} - \sum_i \ln X_i^{a_i} \right) \end{aligned}$$

definiendo

$$K(p, T) \equiv \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left[\sum_i a_i \mu_i(p, T) - \sum_j b_j \mu_j(p, T) \right] \right\} \quad (3.36)$$

podemos escribir

$$K(p, T) = \frac{\exp\left(\sum_j \ln X_j^{b_j}\right)}{\exp\left(\sum_i \ln X_i^{a_i}\right)} = \frac{\prod_j \exp\left(\ln X_j^{b_j}\right)}{\prod_i \exp\left(\ln X_i^{a_i}\right)} = \frac{\prod_j X_j^{b_j}}{\prod_i X_i^{a_i}} \quad (3.37)$$

retomando la definición (3.36) y la ecuación (3.37) queda

$$\exp\left\{\frac{1}{kT} \left[\sum_i a_i \mu_i(p, T) - \sum_j b_j \mu_j(p, T) \right]\right\} = \frac{X_{B_1}^{b_1} X_{B_2}^{b_2} \cdots}{X_{A_1}^{a_1} X_{A_2}^{a_2} \cdots} \quad (3.38)$$

la ecuación (3.38) se conoce como **ley de acción de masas**. Esta ecuación determina las concentraciones en el equilibrio de productos X_{B_1}, X_{B_2}, \dots y de reactantes X_{A_1}, X_{A_2}, \dots en una reacción química de acuerdo con la Ec. (3.4). El miembro izquierdo de la Ec. (3.38) se suele definir en la forma

$$K(p, T) = \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\sum_j b_j \mu_j(p, T) - \sum_i a_i \mu_i(p, T) \right]\right\} \quad (3.39)$$

Donde $K(p, T)$ se conoce como la constante de equilibrio de la reacción a la presión total p y temperatura T .

Para gases ideales, podemos calcular esta cantidad determinando los potenciales químicos $\mu_i(p_0, T_0)$ para una presión y temperatura estándar, ya que con base en estos valores podemos conocer los potenciales químicos de cada componente por medio de la ecuación (3.32) [que solo vale para gases] para luego sustituirlos en (3.39). Así mismo, el valor de $K(p, T)$ se puede establecer con base en un valor estándar $K(p_0, T_0)$ y la Ec. (3.32)

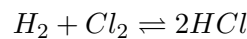
$$K(p, T) = K(p_0, T_0) \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right]^{\sum_j b_j - \sum_i a_i} \exp\left\{-\Delta\varepsilon \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\right\} \quad (3.40)$$

$$\Delta\varepsilon \equiv \sum_j b_j \varepsilon_j - \sum_i a_i \varepsilon_i \quad (3.41)$$

donde $\Delta\varepsilon$ es la energía ganada o requerida para la reacción, i.e. la diferencia entre la energía de enlace entre los productos y los reactantes. La dependencia con la presión de $K(p, T)$ está determinada por el factor

$$\mathbb{Z} \equiv \sum_j b_j - \sum_i a_i$$

y particularmente por su signo. Por ejemplo para la reacción



tenemos que los coeficientes estequiométricos son

$$a_{H_2} = a_{Cl_2} = 1, \quad b_{HCl} = 2$$

de modo que

$$\mathbb{Z}_1 \equiv b_{HCl} - a_{H_2} - a_{Cl_2} = 0$$

por tanto, en el caso ideal, esta reacción no tiene dependencia con la presión. Por ejemplo la reacción



nos da

$$\mathbb{Z}_2 \equiv b_{NH_3} - a_{N_2} - a_{H_2} = 2 - 1 - 3 = -2 \quad (3.43)$$

sustituyendo (3.43) en (3.40) la constante de equilibrio para esta reacción evaluada en (p, T_0) [evaluamos en T_0 ya que solo nos interesa la dependencia con la presión] será

$$K(p, T_0) = K(p_0, T_0) \left[\left(\frac{T_0}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^{-2} \exp \left\{ -\Delta\varepsilon \left(\frac{1}{kT_0} - \frac{1}{kT_0} \right) \right\}$$

$$K(p, T_0) = K(p_0, T_0) \left(\frac{p}{p_0} \right)^2$$

de modo que la constante de equilibrio se incrementa con la presión. Según la ley de acción de masas (3.38), la concentración de los productos se incrementa con el incremento de la concentración de los reactantes. En consecuencia, la síntesis de amoníaco a partir de los reactantes es más eficiente a altas presiones que a la presión atmosférica. Ahora examinemos la dependencia con la temperatura para la reacción (3.42). Sustituyendo (3.43) en (3.40) y teniendo en cuenta que $\Delta\varepsilon < 0$ para esta reacción, resulta

$$K(p_0, T) = K(p_0, T_0) \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p_0} \right) \right]^{-2} \exp \left\{ -\Delta\varepsilon \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right\}$$

$$= K(p_0, T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^5 \exp \left\{ |\Delta\varepsilon| \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right\}$$

de modo que $K(p, T)$ disminuye cuando aumenta la temperatura. Por tanto, para ganar una cantidad apreciable de amoníaco, la reacción debe ocurrir a bajas temperaturas.

Sin embargo, a pesar de los razonamientos anteriores la síntesis del amoníaco se realiza a temperaturas de hasta 500°C y presiones de hasta 10^8 Pa (i.e. hasta unas 10^3 atmósferas). La razón estriba en que nuestros análisis no permiten estimar el valor del tiempo de relajación para que estas reacciones alcancen el equilibrio. Ocurre que estos tiempos de relajación son mayores para bajas temperaturas. Así mismo la rata de la reacción es menor a bajas temperaturas. La obtención de amoníaco por unidad de tiempo en una reacción continua, donde los productos de la reacción son permanentemente removidos del sistema, es más alta a altas temperaturas aunque el equilibrio está corrido a valores desventajosos. Por otra parte, la rata de la reacción se puede incrementar utilizando agentes catalizadores que no son cambiados por la reacción. En general, el potencial químico de los materiales que participan en la reacción cambia cuando dichos materiales se absorben sobre la superficie de ciertos materiales i.e. si se adhiere a la superficie del catalizador. Por tanto, los agentes catalíticos son principalmente materiales porosos con una superficie tan grande como sea posible.

3.6.1 Soluciones no ideales

Tomando un valor X_i arbitrario y $X_i = 1$ en la ecuación (3.34), se obtiene

$$\begin{aligned} \mu_i(p_i, T, X_i) &= \mu_i(p, T) + kT \ln X_i \\ \mu_i(p_i, T, X_i = 1) &= \mu_i(p, T) \end{aligned}$$

respectivamente, combinando las dos relaciones tenemos

$$\mu_i(p, T, X_i) = \mu_i(p, T, X_i = 1) + kT \ln X_i \quad (3.44)$$

ya mencionamos que esta ecuación es válida también para soluciones ideales. El potencial químico $\mu_i(p, T, X_i)$ es el asociado a la especie i en un sistema a presión p y temperatura T , con concentración X_i . La Ec. (3.44) nos dice que este potencial químico se puede calcular a partir de $\mu_i(p, T, X_i = 1)$ que es el potencial químico cuando la especie i es pura y el sistema está a presión p y temperatura T . Esta ecuación es fenomenológica, como lo es la ecuación de estado de los gases ideales, de modo que solo es justificable si concuerda con los experimentos.

De hecho hay muchas soluciones no ideales para las cuales la Ec. (3.44) no es válida. En tal caso, sin embargo, podemos mantener la estructura de la ecuación (3.44) si transformamos el término logarítmico para incluir las **actividades** i.e. las concentraciones efectivas.

$$\mu_i(p, T, X_i) = \mu_i(p, T, X_i = 1) + kT \ln(f_i X_i) \quad (3.45)$$

donde las f_i son parámetros de corrección que se ajustan para describir la desviación con respecto a las soluciones ideales y pueden depender de la temperatura, la presión y la concentración. La Ec. (3.45) nos muestra que la ley de acción de masas permanece inalterada y solo debe realizarse el reemplazo de la concentración X_i por la concentración efectiva $f_i X_i$.

3.7 Ley de Raoul

Asumamos un solvente sobre el cual disolvemos una sustancia que consideramos no volátil (de manera que el vapor solo será de solvente). Consideraremos que tanto el vapor como la solución son ideales. Calcularemos la presión de vapor como función de la concentración de soluto, y veremos que ocurre un incremento del punto de ebullición con respecto al caso en el cual el solvente es puro.

Empezamos con las condiciones de equilibrio

$$\mu_\nu(p, T) = \mu_{ni}(p, T, X_{ni}) \quad (3.46)$$

donde el potencial químico ha cambiado debido a la presencia de la sustancia disuelta (soluto). La concentración líquida está dada por

$$X_{ni} = \frac{N_{ni}}{(N_{ni} + N_{sub})}$$

La Ec. (3.45) nos permite escribir el potencial químico en función de la concentración

$$\mu_{ni}(p, T, X_{ni}) = \mu_{ni}(p, T, 1) + kT \ln X_{ni} \quad (3.47)$$

siendo $\mu_{ni}(p, T, 1)$ el potencial químico del solvente puro (hemos asumido que las actividades f_i son iguales a uno, ya que tanto el vapor como la solución son ideales). Veremos que para cierta temperatura fija, un cambio de concentración dX_{ni} conduce a un decrecimiento de la presión de vapor $dp < 0$.

Combinando (3.46) con (3.47) se cumple

$$\begin{aligned} \mu_\nu(p, T) &= \mu_{ni}(p, T, X_{ni}) \Rightarrow \\ \mu_\nu(p, T) &= \mu_{ni}(p, T, 1) + kT \ln X_{ni} \end{aligned}$$

derivando esta relación con respecto a la presión a temperatura constante resulta

$$\left. \frac{\partial \mu_\nu(p, T)}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial \mu_{ni}(p, T, 1)}{\partial p} \right|_T + kT \frac{1}{X_{ni}} \frac{dX_{ni}}{dp}$$

y multiplicando por dp

$$\left. \frac{\partial \mu_\nu(p, T)}{\partial p} \right|_T dp = \left. \frac{\partial \mu_{ni}(p, T, 1)}{\partial p} \right|_T dp + kT \frac{dX_{ni}}{X_{ni}} \quad (3.48)$$

de la relación de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$$

se obtiene la identidad

$$\left. \frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} \right|_T = \frac{V}{N} \equiv v \quad (3.49)$$

y sustituyendo (3.49) en (3.48) se tiene

$$\begin{aligned} v_v dp &= v_{ni} dp + kT \frac{dX_{ni}}{X_{ni}} \\ (v_v - v_{ni}) dp &= \frac{kT}{X_{ni}} dX_{ni} \end{aligned}$$

de manera que

$$\frac{dp}{dX_{ni}} = \frac{kT}{(v_v - v_{ni}) X_{ni}} \quad (3.50)$$

esta ecuación nos predice el cambio de la presión de vapor como función de la concentración del solvente.

Puesto que el vapor es un gas ideal, tenemos

$$v_v \equiv \frac{V}{N_v} = \frac{kT}{p} \quad (3.51)$$

usando (3.51) y aproximando $v_v \gg v_{ni}$, la Ec. (3.50) queda

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dX_{ni}} &\approx \frac{kT}{v_v X_{ni}} = \frac{kT p}{kT X_{ni}} \\ \frac{dp}{dX_{ni}} &\approx \frac{p}{X_{ni}} \Rightarrow \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dX_{ni}}{X_{ni}} \quad (3.53)$$

podemos integrar (3.53) entre una presión inicial p_0 asociada al solvente puro (i.e. $X_{ni} = 1$) y una presión final asociada a una concentración final X_{ni} del solvente

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'} &= \int_1^{X_{ni}} \frac{dX'_{ni}}{X'_{ni}} \Rightarrow \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \ln \left(\frac{X_{ni}}{1} \right) \\ \frac{p}{p_0} &= \frac{X_{ni}}{1} \end{aligned}$$

o equivalentemente

$$\frac{p(T, X = X_{ni})}{p(T, X = 1)} = \frac{X_{ni}}{1} \quad (3.54)$$

de la Ec. (3.54) vemos que para una presión de vapor $p(T, X = 1)$ para el solvente puro a temperatura T , podemos calcular la presión de vapor $p(T, X_{ni})$ a la misma temperatura con concentración X_{ni} en la forma

$$p(T, X_{ni}) = p(T) X_{ni} = p(T) (1 - X_{sub})$$

donde hemos simplificado la notación $p(T, X = 1) \equiv p(T)$ para la presión de vapor (conocida) para el líquido puro. La concentración X_{sub} es la asociada a la sustancia disuelta. El decrecimiento de la presión de vapor debido a la presencia del soluto está dado por

$$\begin{aligned} \Delta p &= p(T) - p(T, X_{ni}) = p(T) - p(T) (1 - X_{sub}) \\ \Delta p &= p(T) X_{sub} > 0 \end{aligned}$$

puesto que $\Delta p > 0$ vemos que la presión de vapor efectivamente siempre decrece cuando se introduce un soluto no volátil. El decrecimiento relativo de la presión de vapor está dado por

$$\frac{\Delta p}{p(T)} = \frac{p(T) - p(T, X_{ni})}{p(T)} = X_{sub} \quad (3.55)$$

expresión conocida como ley de Raoul (1890), que nos predice el decrecimiento de la presión de vapor del solvente, por efecto de la introducción del soluto. La Fig. ??? muestra que la ley de Raoul solo se cumple bien para muy bajas concentraciones del material disuelto. No obstante, podemos mantener la estructura de la Ec. (3.55) si sustituimos la concentración real X_{sub} de la sustancia disuelta, por una concentración efectiva reducida

$$a_{sub} \equiv f X_{sub}$$

denominada **actividad**. Inversamente, la medida de la presión de vapor se puede emplear para el cálculo del coeficiente f de actividad, la cual es una cantidad muy importante en química.

3.7.1 Aumento del punto de ebullición

Cuando un líquido se calienta, su presión aumenta y llega a un punto crítico T_E por encima del cual la presión del líquido supera a la presión del medio circundante, que en situaciones ambientales es la presión de una atmósfera. Se dice que el líquido a entrado en ebullición. Por tanto, en situaciones normales definiremos el punto de ebullición como la temperatura T_E a la cual el líquido alcanza una presión de una atmósfera.

Como se vé en la Fig. ???, para una solución acuosa la presión de ebullición de 1 atmósfera se alcanza a temperaturas más altas que para el agua pura, debido al decrecimiento en la presión de vapor. Esto corresponde a un incremento en el punto de ebullición. Así mismo, el punto triple que corresponde al punto de cruce entre las curvas de presión de vapor, y de sublimación, se corre a temperaturas más bajas, que corresponden a un decrecimiento en el punto de congelación (a presión arbitraria).

Para encontrar el corrimiento en el punto de ebullición debemos tener en cuenta que el solvente (puro o disuelto) debe alcanzar la presión crítica p_c (usualmente $p_c \approx 1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$), para entrar en ebullición. Sea T_E la temperatura de ebullición del solvente puro, y sea $T_E + \Delta T$ la temperatura de ebullición de la solución a concentración X_{ni} , es claro que

$$p(T_E + \Delta T, X_{ni}) = p(T_E, 1) = p_c \quad (3.56)$$

usando la Ec. (3.20), y asumiendo que se puede extrapolar para soluciones (esta ecuación se obtuvo para solventes puros con su vapor asociado), tenemos que

$$p(T_E + \Delta T, X_{ni}) = p(T_0, X_{ni}) \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (3.57)$$

tenemos además que

$$\begin{aligned} p(T_0, X_{ni}) &= p(T_0, 1) - p(T_0, 1) + p(T_0, X_{ni}) = p(T_0, 1) - [p(T_0, 1) - p(T_0, X_{ni})] \\ p(T_0, X_{ni}) &= p(T_0, 1) - \Delta p(T_0) \equiv p_0 - \Delta p(T_0) \end{aligned} \quad (3.58)$$

sustituyendo (3.58) en (3.57) resulta

$$p(T_E + \Delta T, X_{ni}) = [p_0 - \Delta p(T_0)] \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (3.59)$$

y al aplicar (3.20) al solvente puro resulta

$$p(T_E, 1) = p(T_0, 1) \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} = p_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (3.60)$$

nótese que también se ha supuesto que $\Delta Q'$ (calor de vaporización por partícula) es independiente de la presión y la temperatura [esta hipótesis de hecho se usó para derivar (3.20)]. Sustituyendo (3.59) y (3.60) en (3.56) resulta

$$[p_0 - \Delta p(T_0)] \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} = p_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (3.61)$$

que se puede simplificar como

$$p_0 \left[1 - \frac{\Delta p(T_0)}{p_0} \right] \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} \right) \right\} \exp \left\{ \frac{\Delta Q'}{k T_0} \right\} = p_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \frac{1}{T_E} \right\} \exp \left\{ \frac{\Delta Q'}{k T_0} \right\}$$

$$\left[1 - \frac{\Delta p(T_0)}{p_0} \right] \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} \right) \right\} = \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \frac{1}{T_E} \right\} \quad (3.62)$$

siendo Δp el cambio en la presión de vapor de la solución comparada con el solvente puro a una temperatura dada T_0 . De la ley de Raoul, Ec. (3.55) tenemos

$$1 - \frac{\Delta p(T_0)}{p(T_0, 1)} \equiv 1 - \frac{\Delta p(T_0)}{p_0} = 1 - X_{sub} \quad (3.63)$$

la ventaja es que el miembro derecho de esta ecuación es claramente independiente de la temperatura de referencia T_0 (siempre y cuando se tome una temperatura de referencia en la cual no se volatilice el soluto, para que valga la ley de Raoul). Sustituyendo (3.63) en (3.62) se obtiene

$$(1 - X_{sub}) \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} \right) \right\} = \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'}{k} \frac{1}{T_E} \right\}$$

resultando

$$(1 - X_{sub}) = \exp \left\{ \frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} - \frac{1}{T_E} \right) \right\} \quad (3.64)$$

$$\ln(1 - X_{sub}) = \frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T_E + \Delta T} - \frac{1}{T_E} \right) \quad (3.65)$$

para concentraciones muy pequeñas i.e. $X_{sub} \ll 1$ y para un aumento $\Delta T/T_E \ll 1$ del punto de ebullición, se tiene que

$$\ln(1 - X_{sub}) \approx -X_{sub} \quad , \quad \frac{1}{T_E + \Delta T} = \frac{1}{T_E \left(1 + \frac{\Delta T}{T_E} \right)} \approx \frac{1}{T_E} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_E} \right)$$

con estas aproximaciones la Ec. (3.65) queda

$$-X_{sub} \approx \frac{\Delta Q'}{k} \left[\frac{1}{T_E} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_E} \right) - \frac{1}{T_E} \right]$$

$$X_{sub} \approx \frac{\Delta Q'}{k} \frac{\Delta T}{T_E^2}$$

con lo cual resulta

$$\Delta T \approx \frac{k}{\Delta Q'} T_E^2 X_{sub} > 0 \quad (3.66)$$

siendo $\Delta Q'$ el calor latente de vaporización por partícula, T_E es el punto de ebullición del solvente puro, y X_{sub} es la fracción molar de la sustancia disuelta. Puesto que $\Delta T > 0$ vemos que hay un incremento en el punto de ebullición de la solución, con respecto al punto de ebullición del solvente puro.

La Ec. (3.66) proporciona un buen método para la medición de la masa molecular de las componentes. Si para una concentración dada (e.g. en kg/cm³) y para un calor latente de vaporización por partícula dado, se mide el incremento del punto de ebullición, podemos calcular X_{sub} y para valores conocidos de los números de partícula N_{ni} , se puede calcular N_{sub} , de lo cual se puede encontrar la masa por partícula.

3.8 Presión de vapor con gases no solubles

Asumamos un líquido en el cual un gas no soluble se mezcla con su vapor. Es decir, la fase gaseosa consta de dos especies que no reaccionan químicamente y el nuevo gas no se mezcla con la fase líquida. Calcularemos el cambio en la presión de vapor con respecto al líquido con su vapor puro.

La presión total de la fase gaseosa es claramente la suma de las presiones parciales de las dos especies

$$p = p_v + p_g$$

donde p_v es la presión del vapor de la misma especie del líquido y p_g la presión del gas no soluble. El potencial químico es función de la presión total de la fase gaseosa. Este se reduce con respecto a la presión de la fase de vapor puro según la expresión

$$\mu_v^{+gas}(p, T) = \mu_v(p, T) + kT \ln \left(\frac{p_v}{p} \right) \quad ; \quad \frac{p_v}{p} = \frac{N_v}{N_v + N_{gas}} = X \quad (3.67)$$

de modo que el potencial químico del sistema compuesto con el gas es la suma del potencial químico para el vapor puro más un término dependiente de la concentración del vapor $X = p_v/p$ (negativo). La condición de equilibrio es la igualación de los potenciales químicos de la fase líquida y la fase gaseosa mezclada

$$\mu_v^{+gas}(p, T) = \mu_{ni}(p, T) \quad (3.68)$$

combinando las relaciones (3.67) y (3.68) se obtiene

$$\mu_{ni}(p, T) = \mu_v(p, T) + kT \ln \left(\frac{p_v}{p} \right) \quad (3.69)$$

si incrementamos la presión total con temperatura constante por medio de la adición del gas, tenemos que

$$p = p_v + p_g$$

y se cumplen las relaciones (3.49) [que provienen de la relación de Gibbs-Duhem]

$$\left. \frac{\partial \mu_{ni}}{\partial p} \right|_T = v_{ni} \quad ; \quad \left. \frac{\partial \mu_v}{\partial p} \right|_T = v_v \equiv \frac{V}{N_v} = \frac{kT}{p} \quad (3.70)$$

Donde hemos asumido el vapor como gas ideal. Derivando parcialmente (3.69) con respecto a la presión a temperatura constante y usando (3.70) resulta

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mu_{ni}}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial \mu_v}{\partial p} \right|_T + \left. \frac{\partial}{\partial p} \left[kT \ln \left(\frac{p_v}{p} \right) \right] \right|_T \\ v_{ni} &= \frac{kT}{p} + kT \frac{d}{dp} \left[\ln \left(\frac{p_v}{p} \right) \right] \end{aligned}$$

y multiplicando por dp

$$\begin{aligned} v_{ni} dp &= \frac{kT}{p} dp + kT d \left[\ln \left(\frac{p_v}{p} \right) \right] \\ &= kT \frac{dp}{p} + kT [d(\ln p_v) - d(\ln p)] \\ &= kT \frac{dp}{p} + kT d(\ln p_v) - kT \frac{dp}{p} \\ v_{ni} dp &= kT d(\ln p_v) \end{aligned}$$

quedando finalmente

$$\frac{d(\ln p_v)}{dp} = \frac{v_{ni}}{kT} \quad (3.71)$$

La Ec. (3.71) nos describe el cambio de la presión de saturación de vapor p_v cuando cambia la presión total p al adicionar el gas. La ecuación (3.71) se integra desde la situación en que no hay gas sino solo vapor, hasta la situación en la cual el gas se ha añadido por completo, i.e. desde $p = p_v^{(0)}$ y $p_g = 0$ hasta $p = p_v + p_g$

$$\int_{p=p_v^{(0)}}^p dp' \frac{d(\ln p_v)}{dp'} = \int_{p=p_v^{(0)}}^p dp' \frac{v_{ni}}{kT}$$

la integral se puede calcular fácilmente debido a la poca compresibilidad de los líquidos que conduce a la condición $v_{ni} \approx cte$. Con esto se obtiene

$$\ln \frac{p_v}{p_v^{(0)}} \approx \frac{v_{ni}}{kT} (p - p_v^{(0)}) \quad (3.72)$$

realicemos un cálculo para el agua donde el vapor de agua coexiste con el aire (despreciando el hecho de que parte del gas aire puede estar mezclado con el agua líquida). Asumiremos que el agua está a presión y temperatura ambiente

$$p = 1atm = 1.01325 \times 10^5 Pa, \quad T = 293^\circ K$$

el volumen por mol del líquido y la presión de vapor sin gas (sin aire) será⁵

$$v_{ni} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol} ; \quad p_v^{(0)} = 607.95 Pa \quad (3.73)$$

si asumimos que $p = 1atm$ es la presión total con el gas (aire), y si adicionalmente asumimos $p_v^{(0)} \ll p$ [como se vé de estos números] tendremos que

$$\frac{kT}{p - p_v^{(0)}} \approx \frac{kT}{p} = v_v \approx 22.4 \times 10^{-3} \frac{m^3}{mol} \quad (3.74)$$

combinando (3.72) con (3.74) y (3.73)

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_v}{p_v^{(0)}} &\approx \frac{v_{ni}}{22.4 \times 10^{-3} \frac{m^3}{mol}} = \frac{1.8 \times 10^{-5} m^3/mol}{22.4 \times 10^{-3} m^3/mol} \approx 8 \times 10^{-4} \\ \frac{p_v}{p_v^{(0)}} &\approx \exp \{8 \times 10^{-4}\} = 1.0008 \end{aligned}$$

de manera que la presión del vapor de agua es casi independiente del aire.

Si asumimos que

$$\begin{aligned} \frac{p_v}{p_v^{(0)}} &\approx 1 \Rightarrow \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} = \frac{p_v - p_v^{(0)}}{p_v^{(0)}} \ll 1 \\ \frac{p_v}{p_v^{(0)}} &= 1 + \frac{p_v - p_v^{(0)}}{p_v^{(0)}} = 1 + \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} \end{aligned}$$

tenemos que

$$\frac{p_v}{p_v^{(0)}} = 1 + \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} ; \quad \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} \ll 1$$

⁵Recordemos que aquí defimos volumen por partícula y no por mol. Sin embargo, como solo aparecen en cocientes, podemos definirlo por mol o por partícula y no hace diferencia.

Y por lo tanto podemos usar la aproximación $\ln(1+x) \simeq x$, junto con la Ec. (3.72) para escribir

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_v}{p_v^{(0)}} &= \ln \left(1 + \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} \right) \approx \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} = \frac{v_{ni}}{kT} (p - p_v^{(0)}) \Rightarrow \\ \frac{\Delta p_v}{p_v^{(0)}} &\approx \frac{v_{ni}}{kT} (p - p_v^{(0)}) \end{aligned} \quad (3.75)$$

no obstante, se observan desviaciones con respecto a esta expresión debido a que se ha despreciado la solubilidad del gas en la fase líquida y la interacción del vapor con el gas. La Fig. ??? muestra la saturación de la concentración C_S (en lugar de la presión de vapor) del vapor de agua en diferentes gases. La concentración $200g \cdot m^{-3}$ está asociada a la presión de vapor de agua pura (sin el gas). Vemos que solo el gas H_2 se comporta de manera ideal (línea punteada). Al igual que en anteriores ocasiones, podemos conservar la estructura de la Ec. (3.75) para otros gases si reemplazamos la presión por una presión efectiva (denominada **fugacidad**), de forma similar a la sustitución de la concentración por la actividad.

3.9 Ley de Henry y Dalton

Asumamos un solvente no volátil (de manera que su presión de vapor es despreciable), en el cual se disuelve un gas. Calcularemos la relación entre la presión del gas que yace sobre el solvente no volátil y la concentración del gas disuelto en el solvente.

Puesto que el solvente es no volátil, la presión de vapor asociada a tal solvente es despreciable. La condición de equilibrio queda entonces

$$\mu_{gas}(p, T) = \mu_{gas}^{disuelto}(p, T, X) \quad (3.76)$$

siendo X la fracción molar de las partículas de gas disueltas en el solvente. Si introducimos la dependencia del potencial químico con la concentración Ec. (3.45) resulta

$$\mu_{gas}^{disuelto}(p, T, X) = \mu_{gas}^{disuelto}(p, T, X_0) + kT \ln \frac{X}{X_0} \quad (3.77)$$

siendo X_0 la concentración de una solución estándar (una concentración de referencia). De las Ecs. (3.76) y (3.77) resulta

$$\begin{aligned} \mu_{gas}(p, T) &= \mu_{gas}^{disuelto}(p, T, X_0) + kT \ln \frac{X}{X_0} \\ \left. \frac{\partial \mu_{gas}(p, T)}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial \mu_{gas}^{disuelto}(p, T, X_0)}{\partial p} \right|_T + kT \frac{d}{dp} \left[\ln \frac{X}{X_0} \right] \\ \left. \frac{\partial \mu_{gas}(p, T)}{\partial p} \right|_T dp &= \left. \frac{\partial \mu_{gas}^{disuelto}(p, T, X_0)}{\partial p} \right|_T dp + kT d \left[\ln \frac{X}{X_0} \right] \end{aligned}$$

Si variamos la presión de gas en dp , la concentración cambiará en una cantidad dX y utilizando

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = v$$

se obtiene

$$\begin{aligned} v_{gas} dp &= v_{gas, X_0}^{disuelto} dp + kT d \left[\ln \left(\frac{X}{X_0} \right) \right] \\ (v_{gas} - v_{gas, X_0}^{disuelto}) dp &= kT d \left[\ln \left(\frac{X}{X_0} \right) \right] \end{aligned}$$

o equivalentemente

$$\frac{d \left[\ln \frac{X}{X_0} \right]}{dp} = \frac{v_{gas} - v_{gas,X_0}^{disuelto}}{kT} \quad (3.78)$$

el volumen por partícula del gas en la fase gaseosa es en general mucho mayor que el volumen por partícula del gas disuelto en el solvente. Por tanto

$$v_{gas,X_0}^{disuelto} \ll v_{gas} \approx \frac{kT}{p} \quad (3.79)$$

asumiendo que el gas (solo en la fase gaseosa) se comporta como gas ideal. Sustituyendo (3.79) en (3.78) queda

$$\begin{aligned} \frac{d \left[\ln \frac{X}{X_0} \right]}{dp} &\approx \frac{v_{gas}}{kT} \approx \frac{kT}{p} \frac{1}{kT} \\ \frac{d \left[\ln \frac{X}{X_0} \right]}{dp} &\approx \frac{1}{p} \Rightarrow d \left[\ln \frac{X}{X_0} \right] \approx \frac{dp}{p} \end{aligned}$$

Al integrar

$$\ln \frac{X}{X_0} = \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{ó} \quad X = X_0 \frac{p}{p_0} \quad (3.80)$$

conocida como **ley de Henry y Dalton**. Esta ley nos dice que la concentración de un gas en una solución aumenta proporcionalmente a la presión de dicho gas por encima de la solución. Esta ley se cumple razonablemente bien para las presiones parciales de varios gases como lo ilustra la Fig ???.

Puede combinarse la ley de Henry y Dalton con la ley de Raoult de decrecimiento de la presión de vapor como se vé en la figura ???

$$\frac{\Delta p}{p'_0} = 1 - X \quad \text{ó} \quad p = X p'_0$$

como los casos límites de una situación especial en la cual identificamos para la ley de Raoult el solvente no volátil con el material no volátil disuelto. Si X denota la concentración del gas disuelto, para X pequeño (baja presión de gas) es válida la ley de Henry y Dalton. Para $X \rightarrow 1$ (vapor puro) la presión es igual a la presión de vapor del gas p'_0 . No obstante, esto solo se cumple para gases que pueden licuarse a cierta temperatura. Si este no es el caso, puede determinarse una presión límite p'_0 para $X = 1$ con la ayuda de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

3.10 Presión de vapor de una mezcla

Asumamos que mezclamos dos solventes y calcularemos la presión de vapor asociada a tal mezcla en términos de la fracción molar del solvente 1.

Vamos a suponer que la ley de Raoult se cumple para las presiones parciales. Por tanto la dependencia de la presión de vapor con la concentración de un material disuelto tiene la forma

$$\frac{\Delta p_1}{p_{10}} = X_2 \quad \text{ó} \quad \frac{\Delta p_2}{p_{20}} = X_1$$

siendo p_{10} la presión de vapor del solvente 1 puro, y p_{20} la del solvente 2 puro. Es importante observar que al deducir la ley de Raoult se supuso que el material disuelto es no volátil, de modo que se espera que haya desviaciones con respecto al experimento. Dado que $X_2 = 1 - X_1$ tenemos que

$$\begin{aligned} \Delta p_1 &= p_{10} - p_1 = X_2 p_{10} = (1 - X_1) p_{10} \\ \Delta p_2 &= p_{20} - p_2 = X_1 p_{20} \end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{10} - (1 - X_1)p_{10} \Rightarrow p_1 = X_1 p_{10} \\ p_2 &= p_{20} - X_1 p_{20} \Rightarrow p_2 = p_{20} - X_1 p_{20} \end{aligned}$$

y para la presión total p obtenemos

$$p = p_1 + p_2 = p_{20} + X_1(p_{10} - p_{20}) \quad (3.81)$$

La Fig. ??? muestra que las mezclas reales difieren un poco de estas predicciones simples. Una vez más podemos mejorar la predictibilidad a la par que mantener la estructura de la Ec. (3.81), usando las fugacidades. Inversamente, es posible determinar las fugacidades midiendo las presiones parciales de vapor.

3.11 Presión osmótica

Consideremos un sistema como el de la figura ???, en el cual tenemos un solvente puro a un lado de un recipiente con variables termodinámicas T_1, μ_1, p_1 (medio 1) y al otro lado el mismo solvente pero con una sustancia disuelta, donde para este sistema tenemos las variables termodinámicas T_2, μ_2 y p_2 (medio 2). Los dos sistemas están separados por un diafragma rígido que solo es permeable para el solvente. Calcularemos la diferencia de presión entre los dos sistemas en términos de la concentración X_m del material disuelto en el medio 2. Asumiremos que la solución es ideal.

En este caso es claro que los sistemas parciales pueden intercambiar tanto calor como partículas. Por tanto, la condición de equilibrio (térmico y químico) demanda

$$T_1 = T_2 \equiv T, \quad \mu_1^{puro} = \mu_2^{solución}$$

pero como el diafragma es rígido no se pueden “intercambiar volúmenes”, puesto que no es posible un cambio de volumen (para generar equilibrio mecánico)⁶ se tiene que $p_1 \neq p_2$. La idea es calcular esta diferencia de presión. Nótese que en este caso el sistema total no está en equilibrio, ya que no hay equilibrio mecánico, a pesar de que sí hay equilibrio térmico y químico.

Puesto que el potencial químico depende de la presión, la temperatura y la concentración, la condición de equilibrio en μ nos da

$$\mu_1^{puro}(p_1, T) = \mu_2^{solución}(p_2, T, X_s) \quad (3.82)$$

siendo X_s la concentración del solvente en el medio 2. Es claro que $X_s = 1 - X_m$. De la Ec. (3.47) tenemos que

$$\mu_2^{solución}(p_2, T, X_s) = \mu_2^{puro}(p_2, T) + kT \ln X_s \quad (3.83)$$

donde $\mu_2^{puro}(p_2, T)$ corresponde al potencial químico del solvente puro a presión p_2 . Dado que

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = v$$

tenemos que a temperatura constante

$$\begin{aligned} d\mu(p, T) &= v(p, T) dp \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} d\mu(p, T) = \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp \Rightarrow \\ \mu(p_2, T) - \mu(p_1, T) &= \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp \end{aligned}$$

⁶Adicionalmente, si la transferencia de energía solo se puede hacer por intercambio de calor, trabajo mecánico y energía química, al ser la pared rígida, se suprime la posibilidad de transferencia por trabajo mecánico.

de manera que se puede calcular el potencial químico para otras presiones, y está dado por

$$\mu(p_2, T) = \mu(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp \quad (3.84)$$

insertando (3.84) en (3.83)

$$\begin{aligned} \mu_2^{\text{solución}}(p_2, T, X_s) &= \mu_2^{\text{puro}}(p_2, T) + kT \ln X_s \\ \mu_2^{\text{solución}}(p_2, T, X_s) &= \mu_2^{\text{puro}}(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp + kT \ln X_s \end{aligned}$$

y esto a su vez en (3.82) se encuentra

$$\mu_1^{\text{puro}}(p_1, T) = \mu_2^{\text{puro}}(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp + kT \ln X_s$$

ahora bien, es claro que $\mu_1^{\text{puro}}(p_1, T) = \mu_2^{\text{puro}}(p_1, T)$ ya que a ambos lados tenemos el mismo solvente. Por tanto

$$0 = \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp + kT \ln X_s$$

y recordando que los líquidos son poco compresibles podemos asumir que $v(p, T)$ (volumen por partícula del solvente) es constante para evaluar la integral, y se obtiene

$$0 = v(p_2 - p_1) + kT \ln X_s$$

definiendo

$$\pi \equiv p_2 - p_1$$

como la **diferencia de presión osmótica**, resulta

$$\pi v = -kT \ln(1 - X_m)$$

si la concentración de la sustancia es baja $X_m \ll 1$, tenemos que $\ln(1 - X_m) \simeq -X_m$ y obtenemos

$$\pi v = X_m kT \quad (3.85)$$

conocida como **ecuación de van't Hoff**, cuya estructura es muy similar a la ecuación del gas ideal, donde π es la diferencia de presión osmótica y v el volumen por partícula en el solvente. Los valores de π pueden ser considerables. Como ejemplo, para una solución molar hídrica salina, la presión osmótica es

$$\pi \approx 2.4 \times 10^6 \text{ Pa} \approx 24 \text{ atm} \quad (3.86)$$

La ecuación (3.86) es de gran utilidad para calcular la masa molar del material disuelto, ya que esta se puede obtener de la medición experimental de la presión osmótica, junto con el valor de la concentración (e.g. en kg/m^3) y de la masa molar del solvente.

3.12 Energía interna y entropía de gases reales

Con el fin de calcular la energía interna $U(V, T)$ para gases reales, comencemos escribiendo el diferencial exacto dU

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (3.87)$$

Hemos definido

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \equiv C_V(T, V) \quad (3.88)$$

como la capacidad calorífica a volumen constante

$$\delta Q = dU = C_V dT \quad ; \quad \text{con } V = \text{cte}$$

de modo que si conocemos $C_V(T, V)$, podemos encontrar la dependencia de U con la temperatura a volumen constante. Sustituyendo (3.88) en (3.87) resulta

$$dU = C_V(T, V) dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (3.89)$$

Por otra parte, la dependencia de la energía interna con el volumen se expresa con cantidades de estado usualmente más sencillas de obtener. En la mayoría de los casos lo que tenemos es una ecuación de estado

$$f(T, p, V, N) = 0 \quad (3.90)$$

y queremos reemplazar $\partial U / \partial V|_T$ por estas cantidades, es decir expresar $\partial U / \partial V|_T$ en términos de T y p así como de las derivadas de estas variables intensivas. Para hacerlo, expresamos la entropía $S(V, T)$ como diferencial exacta

$$dS(V, T) = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad (3.91)$$

recordando la definición de entropía, asumiendo que solo hay intercambio de calor y de trabajo mecánico, y usando la Ec. (3.89), obtenemos

$$\begin{aligned} S &= \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{1}{T} \left[C_V(T, V) dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \right] + \frac{p dV}{T} \\ dS &= \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right) dV \end{aligned} \quad (3.92)$$

comparando coeficientes en las Ecs. (3.91) y (3.92) resulta

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} C_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \quad (3.93)$$

el hecho de que dS sea diferencial exacto (i.e. que exista una función de estado S) también implica que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad (3.94)$$

usando (3.93) en el lado izquierdo de (3.94) tenemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right)$$

y usando (3.93) en el lado derecho de (3.94) se tiene

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right) \Big|_V$$

con lo cual la Ec. (3.94) conduce a

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right) \right|_V \quad (3.95)$$

haciendo las diferenciaciones se obtiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_T &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \end{aligned} \quad (3.96)$$

del carácter exacto de dU también se tiene

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \quad (3.97)$$

insertando (3.97) en (3.96) obtenemos

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \\ \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T &= T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \end{aligned} \quad (3.98)$$

así, hemos logrado el objetivo de expresar $\partial U / \partial V \Big|_T$ en términos de derivadas de la ecuación de estado, ya que a partir de la ecuación de estado (3.90) es posible determinar

$$p = p(N, T, V) \quad (3.99)$$

para gases reales. Insertando la Ec. (3.98) en la Ec. (3.89) se obtiene

$$dU = C_V(V, T) dT + \left(T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \right) dV \quad (3.100)$$

usando el carácter exacto de dU y las Ecs. (3.88) y (3.98) tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \right) \Big|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \right) \Big|_V = \\ &= \frac{\partial C_V}{\partial T} \Big|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \right) \Big|_V \end{aligned} \quad (3.101)$$

por otro lado, el lado derecho de esta ecuación se puede obtener a partir de la ecuación de estado, de modo que podemos calcular la dependencia del volumen de la capacidad calorífica. Por ejemplo, para un gas ideal

$$p(N, V, T) = \frac{NkT}{V} \quad (3.102)$$

y en consecuencia

$$T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p = T \left(\frac{Nk}{V} \right) - \frac{NkT}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T = 0 \quad (3.103)$$

con lo cual la capacidad calorífica de un gas ideal no depende del volumen. De hecho sabemos que es totalmente constante.

3.12.1 Energía interna del gas de van der Waals

Veremos que en contraste con el gas ideal la energía interna del gas de van der Waals es función de la temperatura pero también del volumen. Partiendo de la ecuación de estado de van der Waals

$$\left[p + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right] (V - Nb) = NkT$$

podemos despejar la presión

$$p(N, V, T) = \frac{NkT}{V - Nb} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \quad (3.104)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{Nk}{V - Nb} \quad (3.105)$$

$$\begin{aligned} T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p &= \frac{NkT}{V - Nb} - \left[\frac{NkT}{V - Nb} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right] \\ T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p &= \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \end{aligned} \quad (3.106)$$

sustituyendo (3.106) en (3.101) resulta

$$\left. \frac{\partial C_V(T, V)}{\partial V} \right|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right] \Big|_V = 0$$

Vemos que al igual que para el gas ideal, la capacidad calorífica a volumen constante es independiente del volumen. Insertando (3.106) en la Ec. (3.100) resulta

$$dU = C_V(T) dT + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a dV \quad (3.107)$$

integrando desde un estado inicial (T_0, p_0) hasta un estado final (T, p)

$$U(V, T) - U(V_0, T_0) = \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{N}{V'} \right)^2 a dV'$$

para intervalos no tan grandes de temperatura ($\Delta T \approx 100^\circ K$) podemos considerar C_V como constante, quedando

$$U(V, T) = U(V_0, T_0) + C_V (T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (3.108)$$

de manera que la energía interna se incrementa con el volumen (a temperatura constante). Esto se puede entender teniendo en cuenta que al aumentar el volumen las partículas estarán en promedio más lejos las unas de las otras, disminuyendo el valor absoluto de la energía negativa de interacción (ya que la interacción es atractiva).

Cuando el volumen es muy grande disminuye la densidad de partículas convirtiéndose en un gas muy diluido. Efectivamente para volúmenes grandes la Ec. (3.108) se convierte en la energía interna de un gas ideal⁷. Además la Ec. (3.108) muestra que al aumentar el volumen (a temperatura constante) disminuye la tasa de incremento de la energía mostrando un comportamiento asintótico donde la asíntota sería la energía del gas ideal (mas una constante).

⁷Comparando (3.108) con la Ec. (2.6) Pág. 36, vemos que en el límite de volumen muy grande aparece un término adicional constante $N^2 a/V_0$. Este término sería irrelevante y de hecho podría absorberse en la definición de $U(V_0, T_0)$.

3.12.2 Entropía del gas de Van der Waals

Veremos que la entropía del gas de van der Waals también es función de la temperatura y el volumen cuando el número de partículas se considera constante. De las Ecs. (3.91), (3.92) y (3.98) resulta

$$\begin{aligned}
 dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \\
 &= \frac{1}{T} C_V(T) dT + \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV \\
 &= \frac{1}{T} C_V(T) dT + \frac{1}{T} \left[\left(T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \right) + p \right] dV \\
 dS &= \frac{1}{T} C_V(T) dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV
 \end{aligned} \tag{3.109}$$

sustituyendo (3.105) en (3.109) se tiene

$$dS = \frac{1}{T} C_V(T) dT + \frac{Nk}{V - Nb} dV$$

integrando esta ecuación desde (T_0, V_0) hasta (T, V) resulta

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \frac{Nk}{V' - Nb} dV'$$

para intervalos de temperatura no muy grandes (no mucho mayores a $100^\circ K$), C_V se puede asumir constante, quedando

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \left(\frac{V - Nb}{V_0 - Nb} \right)$$

comparando con la Ec. (2.48) Pág. 45 vemos que la entropía del gas de van der Waals es muy similar a la entropía del gas ideal con el cambio $V \rightarrow V - Nb$ i.e. teniendo en cuenta la reducción del volumen efectivo debido al volumen propio Nb de las partículas.

Chapter 4

Potenciales termodinámicos

4.1 Los principios de máxima entropía y de mínima energía

La segunda ley de la termodinámica nos afirma que para sistemas aislados el sistema busca espontáneamente el estado de equilibrio, el cual está caracterizado por tener máxima entropía. Durante el tiempo de relajación en el cual el sistema aislado aún no ha alcanzado el equilibrio, el sistema evoluciona irreversiblemente (fuera del equilibrio) y la entropía crece en el tiempo hasta alcanzar el valor máximo asintótico cuando llega al equilibrio.

Hemos visto además que desde la perspectiva microscópica, el macroestado con máxima entropía corresponde a aquél macroestado con mayor número de microestados asociados, lo cual lo convierte en el macroestado más probable.

Por ende todos los procesos espontáneos (irreversibles) en un sistema aislado incrementan la entropía, hasta que se alcanza el máximo en el estado de equilibrio

$$dS = 0 \quad , \quad S = S_{\max} \quad \text{en el equilibrio}$$

por otro lado, la experiencia con la mecánica, la electrodinámica, la mecánica cuántica etc. nos dice que los sistemas físicos que no están aislados buscan minimizar su energía.

Por ejemplo en mecánica los sistemas buscan su estado de mínima energía potencial. Una gota de agua cae sobre la tierra donde su energía cinética (transferida de su energía potencial inicial) se transforma en calor. Un péndulo finalmente queda en su estado de equilibrio (reposo) por la disipación de la fricción, de manera que asume un estado de energía potencial mínima.

Sin embargo, si en los ejemplos anteriores tenemos en cuenta el calor disipado, la energía total se conserva. Lo que ocurre es que tal energía se ha distribuido estadísticamente en forma de calor entre un número mayor de partículas (la tierra para la gota, el soporte y la tierra para el péndulo etc.).

Por otro lado, si ampliamos el sistema para definir un sistema aislado¹. La segunda ley de la termodinámica nos dice que para el sistema aislado, la entropía durante los procesos descritos ha aumentado (mientras llegan al equilibrio). Esto parece indicar que **la búsqueda del estado de mínima energía (del sistema menor) conlleva a la búsqueda de la entropía máxima (del sistema aislado más grande)**.

Veamos este fenómeno a la luz de la termodinámica. Consideremos un sistema aislado que contiene dos sistemas parciales. Como el sistema total es aislado

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0$$

Asumiremos que el sistema 1 realiza trabajo sobre el sistema 2 de modo que $\delta W_1 < 0$ (mecánico, químico, eléctrico etc.). Sin embargo, el sistema 1 no realiza intercambio de calor con sus alrededores, por tanto

$$\delta Q_1 = T dS_1 = 0$$

¹Para la gota puede ser razonable pensar en el sistema tierra-aire-gota como aislado. Para el péndulo podría ser el sistema péndulo-aire-soporte-tierra.

de modo que la entropía S_1 permanece constante. Ahora supongamos que el trabajo δW_1 , se transfiere al sistema 2 parcialmente como calor y parcialmente como trabajo

$$\delta Q_2 = -\varepsilon \delta W_1 > 0 ; \delta W_2 = -(1 - \varepsilon) \delta W_1 ; 1 < \varepsilon < 1$$

de modo que para el sistema parcial 2

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 = -dU_1 = -\delta W_1 > 0$$

Ahora, si el calor se transfiere hacia el sistema 2, tenemos que²

$$\delta Q_2 = T dS_2 > 0$$

y dado que $S_1 = cte$ en tanto que $dS_2 > 0$, es claro que la entropía total del sistema aislado se ha incrementado a través de la transformación de trabajo desde el sistema parcial 1 en una fracción de calor y una fracción de trabajo hacia el sistema 2³. Es claro también que la energía interna del sistema 1 ha disminuído y la del 2 ha aumentado. Adicionalmente, se observa que este proceso ocurre espontáneamente siempre que el sistema 1 pueda realizar trabajo, es decir hasta cuando el sistema alcance el máximo de entropía. La transformación de trabajo en calor es siempre irreversible, y ocurrirá solo hasta que no sea posible realizar más trabajo⁴. Para el péndulo tenemos un proceso similar, pues parte del trabajo mecánico del péndulo sobre el aire se convierte en calor, cuando se alcanza el reposo ya no es posible hacer más trabajo ni por supuesto convertir más trabajo en calor.

En términos generales podemos decir que un sistema no aislado a entropía constante ($\delta Q = 0$) tiende a un estado de mínima energía. Aquí debe suponerse que parte del trabajo δW_1 se convierte en calor. Si por el contrario $\varepsilon = 0$, de modo que $\delta W_1 = -\delta W_2$ tendremos que S_1 y S_2 son ambas constantes puesto que $\delta Q_2 = 0$. En este último caso el proceso es reversible y no ocurre espontáneamente. Se observa entonces que el principio de mínima energía se puede derivar del principio de máxima entropía.

4.2 Entropía y energía como potenciales termodinámicos

La energía interna y la entropía son cantidades termodinámicas de gran importancia. Si conocemos estas cantidades en términos de variables naturales (U, S, V, N, \dots) de un sistema aislado⁵, entonces todas las otras cantidades termodinámicas se pueden determinar completamente. Por ejemplo, si conocemos $U(S, V, N, \dots)$ de la primera ley tenemos que

$$dU = T dS - p dV + \mu dN + \dots \quad (4.1)$$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots} ; -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, \dots} ; \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, \dots} ; \dots \quad (4.2)$$

con lo cual se conocen también la temperatura, la presión, el potencial químico, etc. en función de las variables naturales⁶. Así mismo, si conocemos $S(U, V, N, \dots)$ podemos reescribir la primera ley en la forma

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN - \dots \quad (4.3)$$

²Por supuesto puede haber un cambio de temperatura infinitesimal en el proceso de transferencia de δQ , pero su contribución sería de segundo orden $dT dS_2$.

³La clave para que se haya incrementado la entropía en un sistema manteniendo fija la entropía en el otro, proviene del hecho de que no se transfiere calor desde 1, pero si se recibe calor en 2 (debido a la conversión de parte del trabajo en calor). Cuando la transferencia es puramente de calor (en el origen y destino) es claro que a temperatura constante no hay cambio de entropía total.

⁴Imaginemos por ejemplo que los sistemas parciales están separados por una pared móvil. En tal caso, la capacidad para realizar trabajo mecánico depende de que exista una diferencia de presión entre los sistemas parciales. Si $p_1 > p_2$ en cierto instante, entonces el sistema 1 realizará trabajo mecánico espontáneamente sobre el sistema 2, y si el proceso es irreversible parte del trabajo se convierte en calor. Esto ocurre hasta que se nivelan las presiones y se alcanza el máximo de entropía.

⁵Por variables naturales entendemos las variables extensivas que aparecen como diferenciales en la primera ley (4.1).

⁶En general cada variable intensiva que aparece en la primera ley (4.1), se calcula como la derivada parcial de U con respecto a la variable extensiva (natural) asociada.

de lo cual se obtienen la temperatura, presión, potencial químico etc. en términos de las variables naturales en la forma

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N,\dots} ; \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N,\dots} ; \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V,\dots} ; \quad \dots \quad (4.4)$$

vemos que las Ecs. (4.2) y (4.4) son las ecuaciones de estado del sistema. Inversamente, conociendo las ecuaciones de estado (4.2) y (4.4) se pueden obtener por integración la energía interna y la entropía respectivamente, en función de las variables naturales.

4.2.1 Entropía como potencial termodinámico en el gas ideal

Para el gas ideal conocemos la entropía en términos de las variables N, T, p , Ec. (2.50) Pag. 46

$$S(N, T, p) = Nk \left\{ s(T_0, p_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right\}$$

escribiremos esta relación en términos de las variables naturales independientes U, V, N , para lo cual usamos

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT ; \quad pV = NkT \\ T &= \frac{2U}{3Nk} ; \quad p = \frac{Nk}{V} T = \frac{Nk}{V} \frac{2U}{3Nk} = \frac{2U}{3V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= Nk \left\{ s(U_0, V_0, N_0) + \ln \left[\left(\frac{\left(\frac{2U}{3Nk} \right)}{\left(\frac{2U_0}{3N_0k} \right)} \right)^{5/2} \left(\frac{\left(\frac{2U_0}{3V_0} \right)}{\left(\frac{2U}{3V} \right)} \right) \right] \right\} \\ &= Nk \left\{ s(U_0, V_0, N_0) + \ln \left[\left(\frac{N_0 U}{N U_0} \right)^{5/2} \left(\frac{U_0 V}{U V_0} \right) \right] \right\} \\ S(U, V, N) &= Nk \left\{ s(U_0, V_0, N_0) + \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$S(U, V, N) = Nk \left\{ s(U_0, V_0, N_0) - \frac{5}{2} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \quad (4.6)$$

conociendo la entropía en términos de las variables naturales U, V, N dada por la Ec. (4.6) podemos determinar todas las ecuaciones de estado por diferenciación parcial por medio de las Ecs. (4.4)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U} ; \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} = \frac{p}{T} = \frac{Nk}{V} \quad (4.7)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} = -\frac{\mu}{T} = k \left\{ s_0 - \frac{5}{2} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} - \frac{5}{2} k \quad (4.8)$$

de las cuales se deduce inmediatamente

$$U = \frac{3}{2} NkT ; \quad pV = NkT \quad (4.9)$$

$$\mu = kT \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) - kT \left\{ \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} \quad (4.10)$$

la ecuación (4.8) nos da μ/T en términos de las variables naturales. Si queremos obtener μ en términos de p, T podemos sustituir (4.9) en (4.10)

$$\begin{aligned}\mu &= kT \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) - kT \left\{ \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{\frac{3}{2} N k T}{\frac{3}{2} N_0 k T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N k T / p}{N_0 k T_0 / p_0} \right) \right] \right\} \\ \mu &= kT \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) - kT \left\{ \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{N}{N_0} \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N}{N_0} \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p} \right) \right] \right\}\end{aligned}$$

y se obtiene finalmente

$$\mu(p, T) = kT \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) - kT \left\{ \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right\} \quad (4.11)$$

que coincide excepto por una constante aditiva con la expresión (2.114) Pág. 67. Alternativamente, podemos decir por comparación de (4.11) con (2.114) que

$$\mu(p_0, T_0) = \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) kT_0 \quad (4.12)$$

en concordancia con la expresión (2.119) Pág. 68. Debemos tener presente sin embargo, que el potencial químico de acuerdo con la Ec. (4.11) no provee una ecuación de estado independiente, sino que esta relacionada con p y T por medio de la relación de Gibbs-Duhem.

4.3 El concepto de potencial termodinámico

En realidad, el conocimiento de la función de estado (relación fundamental) $S(U, V, N, \dots)$ da aún más información que solo las ecuaciones de estado. Sabemos de la segunda ley, que si la entropía se incrementa por un cambio en las variables U, N, V, \dots , el proceso asociado ocurre espontánea e irreversiblemente. El estado de equilibrio será un estado estacionario (entendido como macroestado) que se alcanza cuando se logra el máximo de entropía como función de las variables naturales. En virtud de estas propiedades decimos que la entropía es un **potencial termodinámico**. Al igual que la energía potencial en mecánica, la entropía nos da información sobre la posición más estable (equilibrio) del sistema. Al igual que las diferencias de energía potencial generan dinámica en la mecánica, las diferencias de entropía generan los procesos en sistemas aislados. Adicionalmente, el conocimiento de la función de estado $S(U, V, N, \dots)$ o equivalentemente de $U(S, V, N, \dots)$ genera las ecuaciones de estado del sistema via ecuaciones diferenciales parciales, de la misma forma que la energía potencial genera la información dinámica (fuerza) através de una derivada parcial.

Las variables naturales (extensivas) U, S, V, N, \dots son muy útiles en sistemas aislados, ya que asumen valores constantes en el equilibrio. Sin embargo, en sistemas no aislados (e.g. cuando el sistema está en un baño térmico) estas variables pueden no ser las más apropiadas. Por ejemplo, en general es más fácil controlar o medir la temperatura (variable intensiva), que controlar o medir su variable extensiva conjugada (la entropía). En algunos casos puede ser preferible controlar o medir la presión, en lugar de controlar o medir su variable extensiva conjugada el volumen, etc.

Por lo anterior, es razonable buscar otros potenciales termodinámicos con propiedades similares a la entropía pero que sean funciones de las variables intensivas conjugadas. Por ejemplo, en el caso de la energía interna $U(S, V, N, \dots)$ realizar una transformación de la entropía S a la temperatura (variable intensiva conjugada)

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots}$$

La transformación que requerimos se llama una **transformación de Legendre**. Esta es la transformación que en mecánica analítica nos permite reemplazar las velocidades generalizadas \dot{q}_k en la función Lagrangiana, por nuevas variables denominadas momentos canónicamente conjugados. La transformación está dada por

$$H(q_k, p_k) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(q_k, \dot{q}_k) \quad ; \quad p_k \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$$

y se obtiene una nueva función $H(q_k, p_k)$ que es completamente equivalente a $L(q_k, \dot{q}_k)$ pero que depende de las nuevas variables p_k en lugar de las \dot{q}_k . La demostración de que H solo depende de q_k, p_k se realiza por diferenciación

$$\begin{aligned} dH &= \sum_k \left\{ p_k d\dot{q}_k + \dot{q}_k dp_k - \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k \right\} \\ &= \sum_k \left\{ p_k d\dot{q}_k + \dot{q}_k dp_k - \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k - p_k d\dot{q}_k \right\} \\ dH &= \sum_k \left\{ \dot{q}_k dp_k - \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k \right\} \end{aligned}$$

se ve entonces que en un cambio arbitrario de H solo ocurren cambios dq_k y dp_k . Vamos a aplicar el concepto de transformación de Legendre en el contexto de la termodinámica, para lo cual es útil estudiar previamente el concepto matemático general de transformación de Legendre.

4.4 Transformación de Legendre: contexto general

Por simplicidad trabajaremos con funciones $f(x)$ de una variable, los conceptos se pueden extrapolar fácilmente a varias variables. Asumiremos que $f(x)$ es derivable en todo su dominio, de manera que su diferencial total es

$$df = \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx = p(x) dx \quad ; \quad p(x) \equiv f'(x) \quad (4.13)$$

la función $p(x) = f'(x)$ está definida en todo el dominio de $f(x)$ por hipótesis. Geométricamente corresponde a la pendiente de la curva $f(x)$ en cada valor de x . La tarea de la transformación de Legendre es mapear la función $f(x)$ en una función $g(p)$ que contenga la misma información. Es decir la transformación $f(x) \Leftrightarrow g(p)$ debe ser un mapeo uno a uno y sobreyectivo (biyectivo) a fin de poder establecer una relación de equivalencia entre las dos funciones.

Teniendo en cuenta que p es la pendiente de la función $f(x)$, podemos obtener la función $g(p)$ usando la interpretación geométrica que se ilustra en la Fig. ????. Para un punto dado $(x_0, f(x_0))$ consideremos la recta $T_{x_0}(x)$ tangente a tal punto. Esta recta tiene la ecuación

$$T_{x_0}(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0)$$

que claramente tiene pendiente $f'(x_0)$ y pasa por el punto $(x_0, f(x_0))$. Consideremos también la intersección de $T_{x_0}(x)$ con el eje Y, la cual por supuesto depende de x_0

$$T_{x_0}(0) \equiv g(x_0) = f(x_0) - x_0 f'(x_0) \quad (4.14)$$

Dado que $g(x_0)$ depende del punto x_0 para definir la tangente, podemos considerar ahora a g como una función de x de acuerdo con (4.14)

$$g = f - xp \quad ; \quad p \equiv \frac{\partial f}{\partial x} \quad (4.15)$$

geométricamente, $g(x)$ es el valor de la intersección de la tangente de f en el punto $(x, f(x))$ con el eje Y.

Queremos demostrar que g solo depende de la pendiente $p = f'(x)$. Para ello diferenciamos (4.15)

$$dg = df - p dx - x dp \quad (4.16)$$

al insertar la Ec. (4.13) para df en (4.16)

$$\begin{aligned} dg &= p dx - p dx - x dp \\ dg &= -x dp \end{aligned} \quad (4.17)$$

de modo que una variación de g solo es causada por una variación de p . Luego g solo depende de la variable p . Para calcular $g(p)$ de modo que solo quede en función de p debemos eliminar x en la Ec. (4.15). La Ec. (4.15) en términos solo de x se escribe

$$g(x) = f(x) - x f'(x) \quad (4.18)$$

para eliminar x completamente, debemos asumir una fuerte hipótesis: que $f'^{-1}(x)$ existe en todo el dominio de $f(x)$. En otras palabras la derivada $f'(x)$ debe ser una función biyectiva en el dominio de $f(x)$. Bajo esta hipótesis podemos escribir

$$p = f'(x) \Leftrightarrow x = f'^{-1}(p) \quad (4.19)$$

la condición necesaria y suficiente para que $f'(x)$ sea biyectiva en el dominio de $f(x)$ es que $f'(x)$ sea estrictamente monótona en tal dominio (estrictamente creciente o estrictamente decreciente). Al insertar (4.19) en la Ec. (4.18) tenemos

$$g(p) = f(f'^{-1}(p)) - f'^{-1}(p) p \quad (4.20)$$

La Ec. (4.20) nos muestra que a partir de $f(x)$ podemos definir $g(p)$ unívocamente, siempre que se cumpla la condición (4.19). A fin de establecer la equivalencia completa debemos demostrar que podemos reconstruir unívocamente a la función $f(x)$ a partir de $g(p)$. Para ello reescribimos la ecuación (4.15) en la forma

$$f(p) = g(p) + xp \quad (4.21)$$

esta ecuación nos define unívocamente a f siempre que podamos reemplazar p por x unívocamente. De acuerdo con la Ec. (4.17) tenemos que

$$x = -g'(p) \quad (4.22)$$

y dado que $f'(x)$ es estrictamente monótona, la función inversa f'^{-1} Ec. (4.19) también es estrictamente monótona. En consecuencia la Ec. (4.22) se puede resolver de manera única para $p(x)$

$$p = -g'^{-1}(x) \quad (4.23)$$

Insertando (4.23) en (4.21) recuperamos $f(x)$ unívocamente.

La condición (4.19) (i.e. que $p = f'(x)$ sea un mapeo biyectivo) es fundamental para que exista una única transformación de Legendre. Cada valor de p debe mapearse en uno y solo un valor de x y viceversa. Para que $f'(x)$ sea biyectiva en el dominio de $f(x)$, es necesario y suficiente que la función $f'(x)$ sea estrictamente monótona en todo el dominio (estrictamente creciente, o estrictamente decreciente). Lo de **estrictamente** es fundamental, ya que por ejemplo si $f'(x)$ es creciente pero constante en algún intervalo (digamos $[a, b]$) $f'(x)$ no sería uno a uno.

Si $f'(x)$ no es estrictamente monótona, pueden existir varios valores de x que pertenecen a la misma pendiente. La Fig. ??? muestra una función $f(x)$ que es derivable en todo su dominio, pero tal que $f'(x)$ no es estrictamente monótona en el dominio de $f(x)$. Puede verse geoméricamente que para $f(x)$, las tangentes a los puntos $(x_1, f(x_1))$ y $(x_2, f(x_2))$ poseen la misma pendiente $p_1 = p_2$ pero el Y -intersepto de ambas $g(x_1)$ y $g(x_2)$ es distinto, ya que las rectas $T_{x_1}(x)$ y $T_{x_2}(x)$ son paralelas pero no coincidentes. La derivada no es entonces una función uno a uno y por tanto no es biyectiva.

4.4.1 Ejemplos de transformaciones de Legendre

Hallaremos la transformación de Legendre de algunas funciones simples

Example 4.1 $f(x) = x^2$

$$f(x) = x^2 \quad , \quad f'(x) = p = 2x \quad (4.24)$$

la transformación de Legendre está dada por (4.15)

$$\begin{aligned} g(x) &= f(x) - px \\ g(x) &= x^2 - px \end{aligned} \quad (4.25)$$

la función inversa f'^{-1} existe en el dominio de todos los reales y se obtiene de la Ec. (4.24)

$$x = f'^{-1}(p) = \frac{1}{2}p \quad (4.26)$$

Insertando (4.26) en la Ec. (4.25), se obtiene g en función solo de p

$$\begin{aligned} g(p) &= [f'^{-1}(p)]^2 - p f'^{-1}(p) = \frac{1}{4}p^2 - \frac{1}{2}p^2 \\ g(p) &= -\frac{1}{4}p^2 \end{aligned} \quad (4.27)$$

el diferencial de $g(p)$ nos da

$$dg = -\frac{1}{2}p dp = -x dp$$

en concordancia con la Ec. (4.17). Nótese que $f(x)$ no es invertible en el dominio de todos los reales, pero $f'(x)$ sí lo es. De hecho, no requerimos la invertibilidad de $f(x)$ sino de su derivada para determinar una transformación de Legendre unívocamente.

Example 4.2

$$\begin{aligned} f(x) &= \sin x \quad ; \quad x \in [0, 2\pi) \\ f'(x) &= \cos x \quad ; \quad x \in [0, 2\pi) \end{aligned}$$

Para esta función no existe la transformada de Legendre ya que $f'(x)$ no es estrictamente monótona en el dominio definido. Sin embargo, si se restringe el dominio por ejemplo a $[0, \pi]$, la derivada se convierte en monótona y se puede encontrar la transformada de Legendre. Sin embargo, es importante especificar que la transformada solo vale en el dominio en donde la derivada sea invertible.

Example 4.3

$$f(x) = x \quad ; \quad f'(x) = 1 = p$$

la última igualdad no se puede resolver para x . La transformada de Legendre quedaría formalmente

$$g(x) = x - px = x - x = 0$$

que claramente no contiene la misma información que x . Nótese que $f'(x)$ es monótona, pero no **estrictamente monótona**. Por ello la derivada no es invertible.

Example 4.4 Transformación de Legendre inversa: Consideremos la transformación de Legendre (4.27)

$$g(p) = -\frac{1}{4}p^2 \quad (4.28)$$

De la Ec. (4.22) tenemos

$$-x = g'(p) = -\frac{1}{2}p$$

podemos resolver esta ecuación para $p(x)$

$$p(x) = 2x \quad (4.29)$$

La Ec. (4.21) adquiere la forma

$$f(p) = g(p) + xp = -\frac{1}{4}p^2 + xp \quad (4.30)$$

Y al insertar (4.29) en (4.30), se sigue que

$$\begin{aligned} f(x) &= -\frac{1}{4}(2x)^2 + x(2x) = -x^2 + 2x^2 \\ f(x) &= x^2 \end{aligned} \quad (4.31)$$

en concordancia con la función (4.24) con la cual se calculó la transformada de Legendre (4.28).

4.5 Transformación de Legendre en varias variables

La generalización a funciones de varias variables para la transformación de Legendre es relativamente directa. Por simplicidad usaremos dos variables. Sea una función $f(x, y)$ su diferencial total es

$$df = p(x, y) dx + q(x, y) dy \quad (4.32)$$

$$p(x, y) \equiv \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y ; \quad q(x, y) \equiv \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \quad (4.33)$$

diremos que p y x son variables conjugadas así como q y y , según la relación (4.32). Si queremos reemplazar la variable x por su variable conjugada p definimos

$$g(x, y) = f(x, y) - xp \quad (4.34)$$

el diferencial total de g es

$$\begin{aligned} dg &= df - p dx - x dp = (p dx + q dy) - p dx - x dp \\ dg &= -x dp + q dy \end{aligned}$$

de modo que g solo es función de p y y . Para calcular $g(p, y)$ explícitamente, la primera de las Ecs. (4.33) debe ser invertible para todos los valores de y en el dominio considerado. De esta forma es posible calcular la función $x(p, y)$ y sustituirla en (4.34) para obtener $g(p, y)$. Si queremos reemplazar ambas variables x, y por sus variables conjugadas p, q definimos la función

$$h(x, y) = f(x, y) - px - qy \quad (4.35)$$

para poder obtener $h(p, q)$ tenemos que resolver el sistema de ecuaciones (4.33) para $x(p, q)$ y $y(p, q)$. Estas funciones se sustituyen en (4.35) para obtener $h(p, q)$, la cual contiene exactamente la misma información que $f(x, y)$. La equivalencia requiere que el conjunto de Ecs. (4.33) sea invertible a fin de tener una transformación de Legendre $h(q, p)$ única, y de poder reconstruir unívocamente a $f(x, y)$.

La condición de solubilidad i.e. de invertibilidad de las Ecs. (4.33) constituye una fuerte condición para la existencia de la transformación de Legendre. Si tal condición no se cumple puede restringirse el dominio de las

variables a regiones en donde se cumpla la condición (el ejemplo 4.2, es un caso en una dimensión). Si hay varias regiones donde se cumple la condición, se puede definir la transformada de Legendre a trozos.

Los ejemplos de transformadas de Legendre en varias variables los estudiaremos en el contexto de la termodinámica. La Ec. (4.34) nos muestra que es posible hacer una transformación parcial de Legendre, en el cual solo una par (o algunos pares) de variables conjugadas son intercambiados para formar la nueva función. De hecho, en termodinámica estaremos interesados en transformaciones de Legendre en el cual solo algunas variables conjugadas serán transformadas.

4.6 La energía libre

Comenzamos con $U(S, V, N, \dots)$ como función de las variables naturales, ya que esta función contiene toda la información del sistema termodinámico. El análogo de las Ecs (4.32, 4.33) para esta función es

$$dU(S, V, N, \dots) = T dS - p dV + \mu dN + \dots \quad (4.36)$$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots}; \quad -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, \dots}; \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, \dots}; \quad \dots \quad (4.37)$$

Queremos construir una función con el mismo contenido de $U(S, V, N, \dots)$, en la cual la entropía (variable extensiva) sea reemplazada por la temperatura (variable intensiva conjugada) con $T = (\partial U / \partial S)|_{V, N, \dots}$. Para realizar el reemplazo realizamos una transformación de Legendre

$$F \equiv U - TS \quad (4.38)$$

y utilizando la ecuación de Euler (2.108) Pág. 66, resulta

$$\begin{aligned} F &= (TS - pV + \mu N + \dots) - TS \\ F &\equiv U - TS = -pV + \mu N + \dots \end{aligned} \quad (4.39)$$

conocida como energía libre o potencial de Helmholtz. El diferencial total de U es

$$dU = T dS - p dV + \mu dN + \dots \quad (4.40)$$

en tanto que el diferencial de F nos da

$$\begin{aligned} dF &= dU - S dT - T dS = (T dS - p dV + \mu dN + \dots) - S dT - T dS \\ dF &= -S dT - p dV + \mu dN + \dots \end{aligned} \quad (4.41)$$

de modo que la energía libre es una función de T, V, N, \dots como se quería (i.e. reemplazando la entropía por la temperatura) y contiene exactamente la misma información física que la energía interna U en variables naturales⁷. De la Ec. (4.41) resultan las ecuaciones de estado

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots}, \quad -p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V, \dots}, \quad \dots \quad (4.42)$$

esta energía libre es particularmente útil en procesos a temperatura constante. Consideremos por ejemplo un sistema no aislado en un baño térmico de temperatura constante. Asumiremos que el sistema total (cuando incluye al baño térmico), es aislado. Por tanto, podemos aplicar la segunda ley al sistema total. Vemos entonces

⁷Insistiremos en el hecho de que los potenciales termodinámicos son equivalentes a la energía interna pero **escrita en variables naturales**. En la sección 4.7, se discute que la energía interna escrita en términos de otras variables, no necesariamente contiene toda la información física.

que procesos espontáneos irreversibles ocurren en este sistema total hasta que se logra el equilibrio cuando la entropía alcanza su valor máximo y se mantiene constante desde ese momento.

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \geq 0 \quad (4.43)$$

donde la entropía del sistema total es la suma de la entropía del sistema en cuestión más la del baño térmico.

El sistema y el baño térmico están en mutuo contacto y lo consideramos aislado como un todo. El sistema y el baño pueden intercambiar calor y eventualmente, trabajo. Según la primera ley esto cambiará la energía interna de los dos subsistemas (la energía interna de todo es invariante, puesto que el sistema total se considera aislado). Denotaremos δQ_{sys} al calor intercambiado con el baño térmico (con respecto al sistema), y δW_{sys} al trabajo intercambiado con el baño. El cambio de energía interna de los sistemas parciales está dado por la primera ley y queda

$$dU_{sys} = \delta Q_{sys} + \delta W_{sys} \quad ; \quad dU_{bath} = \delta Q_{bath} + \delta W_{bath} \quad (4.44)$$

y como el sistema total es aislado tenemos que

$$dU_{sys} = -dU_{bath} \quad (4.45)$$

y para procesos reversibles se debe cumplir⁸

$$\delta Q_{sys} = -\delta Q_{bath} \quad y \quad \delta W_{sys} = -\delta W_{bath} \quad (4.46)$$

hemos visto que para procesos irreversibles con respecto a procesos reversibles se cumplen las desigualdades (2.21, 2.22) Pág. 39, las cuales también son válidas para sistemas parciales

$$T dS = \delta Q_{rev} \geq \delta Q_{irr} \quad y \quad \delta W_{rev} \leq \delta W_{irr}$$

visto desde el sistema (sys), aplicando las relaciones (4.44) para un proceso reversible, tenemos entonces

$$dU_{sys} - T dS_{sys} = \delta W_{sys}^{rev} \leq \delta W_{sys}^{irr} \quad (4.47)$$

y para una cierta temperatura fija, esto se puede reexpresar como

$$dF_{sys} = d(U_{sys} - TS_{sys}) = \delta W_{sys}^{rev} \leq \delta W_{sys}^{irr} \quad (4.48)$$

el cambio en la energía libre dF_{sys} del sistema a **temperatura constante** (proceso isotérmico) representa el trabajo hecho por o sobre el sistema en un proceso reversible. Este trabajo siempre es menor (teniendo en cuenta el signo) que aquél asociado a un proceso irreversible con los mismos estados inicial y final.

Cuando el proceso es reversible la Ec. (4.47) nos da

$$dU_{sys} = T dS_{sys} + \delta W_{sys}^{rev}$$

y se obtiene una igualdad en la Ec. (4.43) de manera que

$$dS_{bath} = -dS_{sys} = -\frac{\delta Q_{sys}}{T} = -\frac{1}{T} (dU_{sys} - \delta W_{sys}^{rev}) \quad (4.49)$$

al sustituir (4.49) en la Ec. (4.43) se obtiene que para procesos isotérmicos reversibles (en los cuales $dS_{tot} = 0$ y $T = cte$) tenemos que

$$\begin{aligned} 0 &= T dS_{tot} = T dS_{sys} + T dS_{bath} = T dS_{sys} - dU_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} \\ 0 &= -d(U_{sys} - TS_{sys}) + \delta W_{sys}^{rev} \\ \Rightarrow & -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} = 0 \end{aligned}$$

⁸Para procesos irreversibles el trabajo se puede convertir en calor de modo que las relaciones (4.46) no son válidas en general.

en concordancia con la igualdad en la Ec. (4.48), y para procesos irreversibles

$$T dS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{irr} \geq 0$$

en resumen, tenemos que para procesos isotérmicos

$$T dS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} = 0 \quad \text{procesos reversibles} \quad (4.50)$$

$$T dS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{irr} \geq 0 \quad \text{procesos irreversibles} \quad (4.51)$$

vemos que la energía libre tiene para los sistemas isotérmicos un papel análogo a la entropía para procesos con sistemas aislados. Si el trabajo realizado por el sistema es $\delta W_{sys} = 0$, la entropía del sistema aislado total tiene un máximo ($dS_{tot} = 0$) si y solo si la energía libre del sistema parcial isotérmico tiene un mínimo ($dF_{sys} = 0$). Para ver que $dF_{sys} = 0$ corresponde a un mínimo (y no un máximo) en F_{sys} para $\delta W = 0$ y $T = const$, calculamos

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = dU - T dS = \delta Q - T dS \\ dF &= \delta Q - \delta Q_{rev} \leq 0 \quad \text{para } \delta W = 0 \text{ y } T = const \end{aligned}$$

la desigualdad ocurre cuando el proceso es irreversible (mientras se alcanza el equilibrio), de modo que la energía libre en el sistema disminuye hasta alcanzar el equilibrio cuando F_{sys} alcanza el mínimo (y S_{tot} el valor máximo). Entonces la energía libre nos da una información combinada entre el principio de máxima entropía y mínima energía. En particular, procesos que disminuyen la energía libre ocurren espontánea e irreversiblemente en un sistema isotérmico.

Vemos entonces que los sistemas isotérmicos que solo pueden intercambiar calor pero no trabajo con los alrededores, tratan de minimizar su energía libre, es decir ellos buscan minimizar su energía libre (del sistema parcial) y maximizar su entropía total (del sistema total aislado) simultáneamente. Como consecuencia, procesos isotérmicos que incrementan la energía interna (es decir que requieren introducción de energía al sistema) ocurren no obstante de manera espontánea, siempre que para una temperatura dada la ganancia en entropía $T dS$ sea mayor que la energía requerida dU , de tal manera que

$$dF_{sys} = dU_{sys} - T dS_{sys} < 0$$

donde la energía para el incremento de U se extrae del baño térmico. En otras palabras, en sistemas isotérmicos pueden ocurrir procesos espontáneos que incrementan la energía interna del sistema, siempre que disminuyan la energía libre de tal sistema.

En general, un sistema isotérmico que no intercambia trabajo con sus alrededores busca un estado de mínima energía libre. Los procesos irreversibles ocurren espontáneamente hasta que se alcanza el mínimo de F

$$dF = 0 \quad , \quad F = F_{\min} \quad \text{con} \quad dT = \delta W = 0 \quad (4.52)$$

Similarmente procesos a temperatura constante para los cuales el decrecimiento en la energía interna es mayor que el decrecimiento en la entropía ocurren espontáneamente. Por supuesto, procesos con incremento de la entropía y disminución de la energía interna también ocurren espontáneamente.

Aunque la energía libre es una cantidad muy transparente para analizar procesos isotérmicos, podemos definir la energía libre para un proceso arbitrario a partir de la transformación de Legendre (4.38) de la energía interna en términos de variables naturales. Recordemos que debido a la naturaleza de la transformación de Legendre, la energía libre posee exactamente la misma información que la energía interna en variables naturales (es decir toda la información termodinámica del sistema). Por ejemplo, es posible a partir de la energía libre calcular la energía interna (y viceversa) así como las ecuaciones de estado. Podemos entonces considerar a la energía libre como un potencial termodinámico (potencial de Helmholtz).

4.6.1 Precipitación de una solución

Cuando se mezclan soluciones hídricas que contienen por separado iones de magnesio y iones de carbonato, ocurre espontáneamente una precipitación en la solución hídrica del carbonato de magnesio generado



la precipitación de la reacción ocurre espontáneamente ya que el costo de energía interna $\Delta U \approx 25.1kJ/mol$ es mucho menor que la ganancia en entropía, dada aproximadamente por $T \Delta S \approx 71.1kJ/mol$ a temperatura ambiente ($\approx 193^\circ K$), con la correspondiente disminución en la energía libre. Este caso muestra una sutileza en la interpretación probabilística de la entropía. La condensación de iones de Mg y de CO_3 a un sólido parece estar asociada a una disminución de la entropía con respecto a la distribución homogénea de los iones en las soluciones originales. No obstante la medida de ΔU y ΔS muestran que no es así. Esto se debe a que los iones en las soluciones hídricas originales están sistemáticamente rodeados de un “envoltorio hídrico” de moléculas de agua. La destrucción de estos bien-ordenados envoltorios hídricos dan un incremento significativo de la entropía mayor que la correspondiente disminución de entropía debido a la condensación.

4.6.2 Energía libre del gas ideal

Para calcular la energía libre comenzamos por despejar la energía interna $U(S, V, N)$ en la Ec. (4.5)

$$U(S, V, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.54)$$

y usamos la definición (4.38)

$$F = U - TS \quad (4.55)$$

para expresar $F(T, V, N)$ debemos escribir S en términos de estas variables en la Ec. (4.55). Con este fin, combinamos la primera de las Ecs. (4.37) con la Ec. (4.54) para obtener $T(S, V, N)$:

$$T(S, V, N) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{N, V, \dots} = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \frac{2}{3Nk} \quad (4.56)$$

despejando S en esta ecuación podemos escribir

$$S(T, V, N) = Nk \left\{ s_0 + \ln \left[\left(\frac{3NkT}{2U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} \quad (4.57)$$

al sustituir (4.57) en (4.55) y usar $U(T, V, N) = (3/2) NkT$, resulta

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2} NkT - NkT \left\{ s_0 + \ln \left[\left(\frac{3NkT}{2U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\}$$

y usando $U_0 = (3/2) N_0 k T_0$ tenemos

$$F(T, V, N) = NkT \left\{ \frac{3}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} \quad (4.58)$$

recordemos que s_0 es la constante que fija la escala de la entropía. Junto con los valores de referencia T_0, N_0 y V_0 esta constante da el valor de referencia $F(T_0, V_0, N_0)$ de la energía libre. Como es usual en termodinámica la Ec. (4.58) solo nos da la diferencia entre la energía libre y cierto valor de referencia.

Veremos ahora que $F(T, V, N)$ al igual que $U(S, V, N)$ y $S(U, V, N)$ genera las ecuaciones de estado. Para verlo diferenciamos (4.55)

$$\begin{aligned} dF &= dU - S dT - T dS = T dS - p dV + \mu dN - S dT - T dS \\ dF &= -p dV + \mu dN - S dT \end{aligned}$$

con lo cual obtenemos las variables de estado via derivadas parciales y usando (4.58)

$$S(T, V, N) = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = Nk \left\{ s_0 + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} \quad (4.59)$$

$$p(T, V, N) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{NkT}{V} \quad (4.60)$$

$$\mu(T, V, N) = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = kT \left\{ \frac{5}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} \quad (4.61)$$

adicionalmente, obtenemos la energía interna en términos de T, V, N con la transformación inversa de (4.55) y usando las Ecs. (4.58) y (4.59)

$$U(T, V, N) = F(T, V, N) + T S(T, V, N) = \frac{3}{2} NkT \quad (4.62)$$

la energía libre es totalmente equivalente a $S(U, V, N)$ o a $U(S, V, N)$, lo cual se ve inmediatamente después de eliminar las variables correspondientes en las Ecs. (4.59)-(4.61).

4.7 Cantidades termodinámicas e información física

Es importante observar que la información física de una cantidad termodinámica no solo depende de la cantidad en sí, sino de los argumentos en los cuales se escribe. Por ejemplo, $U(S, V, N)$ contiene toda la información termodinámica en tanto que en $U(T, V, N)$ se ha perdido información. Por ejemplo, no es posible determinar la entropía a partir de $U(T, V, N)$ sin la ayuda de otra ecuación de estado. La razón estriba en que para pasar de $U(T, V, N)$ a $U(S, V, N)$ debemos conocer a T como función de S, V, N lo cual implica tener información física adicional en forma de una ecuación de estado. De hecho no solo en termodinámica sino en toda la física, la información que contiene una función puede ser diferente cuando se escribe en términos de argumentos distintos, pues el paso de un conjunto de argumentos a otro puede significar ganancia o pérdida de información. Por ejemplo, la función energía $h(q_k, \dot{q}_k, t)$ que sale de la transformación de Legendre del Lagrangiano no puede generar las ecuaciones de movimiento completas, para ello la función energía debe escribirse en términos de q_k, p_k, t y se le denomina el Hamiltoniano, aunque se suele escribir con H mayúscula, el Hamiltoniano es funcionalmente idéntico a la función energía pero escritos con argumentos distintos.

La energía total $U(S, V, N)$ puede escribirse en términos de otros argumentos usando las ecuaciones de estado. Sabemos por ejemplo para el gas ideal que

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2} NkT$$

vemos sin embargo que $U(T, V, N)$ es una cantidad físicamente diferente (y con menor contenido físico) que $F(T, V, N)$ ya que $F(T, V, N)$ es equivalente a $U(S, V, N)$ y por tanto tiene toda la información termodinámica. La Ec. (4.62) nos muestra que para el gas ideal las cantidades $U(T, V, N)$ y $F(T, V, N)$ son diferentes funcional y numéricamente, pero además vemos que la entropía se puede calcular de $F(T, V, N)$ por medio de

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}$$

no solo para el gas ideal sino para un sistema termodinámico arbitrario. En contraste, como ya dijimos no se puede determinar la entropía a través de $U(T, V, N)$. Por tanto, $U(T, V, N)$ y $F(T, V, N)$ son distintas numéricamente y poseen diferente contenido físico.

Por otro lado es posible también tener funciones que sean numérica y funcionalmente distintas pero con el mismo contenido físico. Las cantidades $U(S, V, N)$ y $F(T, V, N)$ son diferentes funcional y numéricamente, pero tienen exactamente el mismo contenido físico. En mecánica clásica el Hamiltoniano y el Lagrangiano son distintos funcional y numéricamente, pero tienen exactamente el mismo contenido físico⁹.

4.8 La entalpía

En la Física y la Química se estudian muchos procesos a presión constante (especialmente a la presión atmosférica). Por ejemplo, muchos procesos termodinámicos y reacciones químicas se realizan en recipientes abiertos y por tanto a la presión atmosférica. En consecuencia, para analizar procesos isobáricos es natural querer transformar la energía $U(S, V, N, \dots)$ para cambiar la variable V por su variable intensiva conjugada p . Dado que en la energía interna esta conjugación ocurre con signo negativo $-p dV$, debemos cambiar consecuentemente el signo de la transformada de Legendre (tal vez sea más acertado decir que la variable conjugada a V es $-p$)

$$H \equiv U + pV \quad (4.63)$$

y utilizando la relación de Euler Ec. (2.108) Pág. 66

$$\begin{aligned} H &\equiv U + pV = (TS - pV + \mu N + \dots) + pV \\ H &\equiv U + pV = TS + \mu N + \dots \end{aligned} \quad (4.64)$$

la ecuación (4.64) define la **entalpía**. El diferencial total de entalpía nos da

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp = (T dS - p dV + \mu dN + \dots) + p dV + V dp \\ dH &= T dS + V dp + \mu dN + \dots \end{aligned} \quad (4.65)$$

de modo que la entalpía también es un potencial termodinámico, pero en las variables S, p y N . Si conocemos la entalpía en los argumentos $H(S, p, N, \dots)$, todas las demás cantidades de estado se pueden obtener por derivadas parciales según (4.65)

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, N, \dots} ; \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, N, \dots} ; \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, p, \dots} ; \quad \dots \quad (4.66)$$

la entalpía al igual que todos los potenciales termodinámicos se puede definir para cualquier sistema termodinámico, pero es especialmente útil en sistemas isobáricos ($p = \text{cte}$, $dp = 0$) y adiabáticos ($\delta Q = 0$). Estos sistemas no intercambian calor con sus alrededores pero pueden realizar trabajo volumétrico (i.e. trabajo mecánico) en contra de la presión constante externa en una expansión, de modo que

$$\delta W_{vol}^{rev} = -p dV \quad (4.67)$$

y pueden además realizar otras formas de trabajo con sus alrededores, por ejemplo trabajo químico, eléctrico etc.

$$\delta W_{other}^{rev} = \mu dN + \phi dq + \dots \quad (4.68)$$

de modo que el trabajo reversible total intercambiado con los alrededores es

$$\delta W_{tot}^{rev} = \delta W_{vol}^{rev} + \delta W_{other}^{rev} = -p dV + \mu dN + \phi dq + \dots \quad (4.69)$$

⁹Adicionalmente, a partir de un Hamiltoniano $H(q, p, t)$ se puede generar otro Hamiltoniano del tipo $K(Q, P, t)$ via transformaciones canónicas que dependen explícitamente del tiempo. Ambos Hamiltonianos son funcional y numéricamente distintos pero con el mismo contenido físico.

dividiendo el trabajo total en el término mecánico y el remanente, la primera ley nos da

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W_{other} - p dV \quad (4.70)$$

para el caso particular de procesos isobáricos reversibles ($p = cte$ y $dp = 0$), usando (4.63) y (4.70), el diferencial de entalpía queda

$$\begin{aligned} dH|_p &= d(U + pV)|_p = (dU + p dV + V dp)|_p = dU|_p + p dV|_p \\ dH|_p &= (\delta Q + \delta W_{other}^{rev} - p dV)|_p + p dV|_p \\ dH|_p &= \delta Q|_p + \delta W_{other}^{rev}|_p \end{aligned} \quad (4.71)$$

En consecuencia, para un cambio isobárico de estado, el cambio en la entalpía es la cantidad de calor intercambiado, más el intercambio de trabajo utilizable diferente al trabajo volumétrico en contra de la presión constante. Si no se hace (o no hay forma de hacer) trabajo no-mecánico utilizable en el proceso, el cambio en la entalpía en un proceso isobárico será el calor intercambiado con el medio a presión constante

$$dH|_p = \delta Q|_p \quad ; \quad \text{con } dp = \delta W_{other}^{rev} = 0 \quad (4.72)$$

inversamente, midiendo el calor intercambiado en estos procesos se pueden determinar los cambios de entalpía.

Nótese que lo anterior es similar a lo que ocurre con la energía interna en los procesos isocóricos (i.e. en donde es constante la variable volumen conjugada a la variable presión) que no intercambian trabajo con sus alrededores. En tal caso, se tiene

$$\begin{aligned} dU|_V &= (\delta Q + \delta W)|_V \quad ; \quad \delta W = 0 \\ dU|_V &= \delta Q|_V \quad \text{con } dV = \delta W = 0 \end{aligned} \quad (4.73)$$

de modo que el cambio en la energía interna en un proceso isocórico sin intercambio de trabajo, es igual al calor intercambiado con los alrededores. Vemos que (4.73) es similar a (4.72).

Ahora consideremos un sistema isobárico y adiabático i.e. $p = cte$ y $\delta Q = 0$, de la Ec. (4.71) resulta

$$dH|_{p,ad} = \delta W_{other}^{rev}|_{p,ad} \quad (4.74)$$

de manera que para un proceso isobárico y adiabático el cambio en la entalpía corresponde al trabajo no mecánico (no volumétrico) utilizable hecho reversiblemente por (o sobre) el sistema. Este es el análogo de la Ec. (4.48) para el cambio en la energía libre en un sistema isotérmico. No obstante el trabajo en la Ec. (4.48) corresponde al trabajo total en tanto que en (4.74) es solo el trabajo no volumétrico sobre el sistema.

4.8.1 Entalpía en procesos isobáricos irreversibles

Si ahora consideramos un proceso isobárico y adiabático irreversible sabemos que $\delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}$ con lo cual

$$dH|_{p,ad} = \delta W_{other}^{rev}|_{p,ad} \leq \delta W_{other}^{irr}|_{p,ad}$$

cuando el proceso es irreversible no se alcanza el máximo de trabajo no-mecánico utilizable (i.e. el trabajo no mecánico hecho reversiblemente). En particular, si para el proceso adiabático isobárico irreversible se tiene que $\delta W_{other}^{irr}|_{p,ad} = 0$, bien sea por la naturaleza del trabajo o porque no se puede generar trabajo no mecánico se tiene que

$$dH|_{p,ad} \leq 0 \quad \text{con } dp = \delta Q = \delta W_{other}^{irr} = 0$$

En general en un sistema isobárico y adiabático que se deja evolucionar por sí mismo, ocurre un proceso irreversible que disminuye la entalpía, hasta que en equilibrio se alcanza un valor mínimo de entalpía

$$dH = 0 \quad , \quad H = H_{min} \quad \text{con } dp = \delta Q = \delta W_{other} = 0 \quad (4.75)$$

de modo que asume un papel similar a la energía interna. Por otro lado, también se puede decir que asume un papel similar a la energía libre en procesos isotérmicos sin intercambio de trabajo [comparar (4.75) con (4.52)]. En sistemas isobáricos la mayoría de los cambios requieren trabajo mecánico (i.e. trabajo volumétrico) el cual se considera explícitamente en la entalpía.

Consideremos el sistema complementario que rodea al sistema en cuestión. Asumamos que el sistema complementario a lo más intercambia trabajo mecánico con el sistema (pero no calor ni otro tipo de trabajo), manteniendo constante la presión del sistema en cuestión. En tal caso si el sistema total (sistema en sí, más el sistema complementario) es aislado, podemos decir que durante el tiempo de relajación, la entropía del sistema total está creciendo y la entalpía del sistema en cuestión está disminuyendo. Cuando se alcanza el equilibrio, la entropía del sistema total alcanza su máximo y la entalpía del sistema en cuestión alcanza su valor mínimo.

4.8.2 Entalpía del gas ideal

De la definición (4.64) de entalpía

$$H = U + pV \quad (4.76)$$

podemos calcular $H(S, p, N)$, para lo cual debemos expresar U y V en términos de S, p, N .

Comenzamos por expresar $V(S, p, N)$. Para ello usamos la Ec. (4.54) junto con la relación (4.2)

$$U(S, V, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.77)$$

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, \dots} = \frac{2}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.78)$$

despejando V en la Ec. (4.78), obtenemos

$$\begin{aligned} V^{5/3} &= \frac{2}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \frac{V_0^{5/3} V_0^{-1}}{p} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3} &= \frac{2}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \frac{1}{p V_0} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3} \right]^{3/5} &= \left[\frac{2}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \frac{1}{p V_0} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right]^{3/5} \end{aligned}$$

quedando¹⁰

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{p V_0} \right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0} \right) \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.79)$$

sustituyendo (4.79) en (4.77) podemos expresar U en términos de S, p, N

$$\begin{aligned} U &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left\{ \frac{V_0}{V} \right\}^{2/3} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left\{ \left(\frac{3 p V_0}{2 U_0} \right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-1} \exp \left[-\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right] \right\}^{2/3} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{3 p V_0}{2 U_0} \right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-2/3} \exp \left[-\frac{4}{15} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right] \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ U &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{3 p V_0}{2 U_0} \right)^{2/5} \exp \left[\left(\frac{2}{3} - \frac{4}{15} \right) \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right] \end{aligned}$$

¹⁰Nótese que en la expresión (4.79) V está despejado pero no V_0 . Sin embargo, esto no es un problema, ya que este es un valor fijo de referencia.

quedando

$$U = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right)^{-2/5} \exp \left[\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right] \quad (4.80)$$

sustituyendo (4.79) y (4.80) en (4.76) encontramos

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right)^{-2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ &\quad + p V_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right)^{3/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \end{aligned}$$

factorizando

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right)^{-2/5} \left\{ 1 + p V_0 U_0^{-1} \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right) \right\} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ H(S, p, N) &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right)^{-2/5} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \right\} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \end{aligned}$$

simplificando se obtiene

$$H(S, p, N) = \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2 U_0}{3 p V_0} \right)^{-2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.81)$$

usando

$$U_0 = \frac{3}{2} N_0 k T_0 = \frac{3}{2} p_0 V_0$$

podemos reescribir las constantes en (4.81) para obtener

$$H(S, p, N) = \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.82)$$

y la entalpía queda determinada excepto por una constante aditiva como es usual. Tal constante podemos definirla tal que para $N = N_0$, $S = Nk s_0 = N_0 k s_0$, y $p = p_0$ la entalpía asume el valor

$$H_0 \equiv H(N_0 k s_0, p_0, N_0) \equiv \frac{5}{3} U_0 \quad (4.83)$$

dejando la expresión

$$H(S, p, N) = H_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.84)$$

4.8.3 Entalpía y ecuaciones de estado del gas ideal

Al igual que todo potencial termodinámico, la entalpía es generadora de las ecuaciones de estado del sistema termodinámico en cuestión via las ecuaciones (4.66). En particular, la expresión (4.82) nos dará las ecuaciones de estado para el gas ideal por medio de las Ecs. (4.66)

$$T(S, p, N) = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, N} = \frac{2 U_0}{3 N_0 k} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.85)$$

$$V(S, p, N) = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, N} = \frac{2 U_0}{3 p_0} \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-3/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.86)$$

dividiendo las ecuaciones (4.85) y (4.86) podemos eliminar S y obtener

$$\frac{V}{T} = \frac{Nk}{p} \quad (4.87)$$

que es la ley del gas ideal. Por otro lado la expresión para la energía interna en términos de S, p, N , la obtenemos con la inversa de la definición (4.76)

$$U = H - pV \quad (4.88)$$

sustituyendo las Ecs. (4.82) y (4.86) en (4.88) se obtiene

$$\begin{aligned} U &= \left[\frac{5}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right] \\ &\quad - p \left[\frac{2U_0}{3p_0} \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-3/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right] \\ U &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left[\frac{5}{3} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} - \frac{2}{3} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \right] \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \end{aligned}$$

quedando finalmente

$$U(S, p, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.89)$$

Para escribir la energía en términos de la temperatura (que es la expresión que conocemos) despejamos p/p_0 de la Ec. (4.85)

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} = \frac{3N_0 kT}{2U_0} \exp \left\{ -\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (4.90)$$

y sustituyendo (4.90) en (4.89) obtenemos

$$\begin{aligned} U(T, V, N) &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left[\frac{3N_0 kT}{2U_0} \exp \left\{ -\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right] \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ &= U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \frac{3N_0 kT}{2U_0} \\ U(T, V, N) &= \frac{3}{2} NkT \end{aligned} \quad (4.91)$$

que es la expresión correcta para U en función de la temperatura. Por supuesto también es posible reescribir la energía interna en la forma $U(S, V, N)$ a fin de convertirla en potencial termodinámico.

Por otra parte, la última de las Ecs. (4.66) junto con (4.82) nos genera el potencial químico

$$\begin{aligned} \mu &= \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p} = \left. \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{5}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right] \right|_{S,p} \\ &= \frac{5}{3} \frac{U_0}{N_0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \left. \frac{\partial}{\partial N} \left[N \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right] \right|_S \\ &= \frac{5}{3} \frac{U_0}{N_0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \left[1 + N \left(-\frac{2}{5} \frac{S}{kN^2} \right) \right] \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\mu(S, p, N) = \frac{5U_0}{3N_0} \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\} \quad (4.92)$$

y al usar la relación (4.90) se obtiene

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{5U_0}{3N_0} \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \left[\frac{3N_0kT}{2U_0} \exp\left\{-\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}\right] \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\} \\ \mu &= \frac{5U_0}{3N_0} \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \left[\frac{3N_0kT}{2U_0}\right] \\ \mu &= \frac{5}{2}kT \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \end{aligned} \quad (4.93)$$

despejando la exponencial en la Ec. (4.85) y usando $U_0 = (3/2) N_0kT_0$ resulta

$$\begin{aligned} \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\} &= \frac{3N_0k}{2U_0} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{2/5} T = \frac{3N_0k}{2[(3/2) N_0kT_0]} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{2/5} T \\ \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\} &= \left(\frac{p_0}{p}\right)^{2/5} \frac{T}{T_0} \end{aligned}$$

de manera que podemos despejar S

$$\begin{aligned} \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right) &= \ln \left[\left(\frac{p_0}{p}\right)^{2/5} \frac{T}{T_0} \right] \\ S &= Nk \left\{ \frac{5}{2} \ln \left[\left(\frac{p_0}{p}\right)^{2/5} \frac{T}{T_0} \right] + s_0 \right\} \\ S &= Nk \ln \left[\left(\frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \right] + Nks_0 \end{aligned} \quad (4.94)$$

e insertando (4.94) en (4.93) se obtiene

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{5}{2}kT \left\{ 1 - \frac{2}{5Nk} S \right\} = \frac{5}{2}kT \left\{ 1 - \frac{2}{5Nk} \left(Nk \ln \left[\left(\frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \right] + Nks_0 \right) \right\} \\ \mu &= \frac{5}{2}kT \left\{ 1 - \frac{2}{5} \ln \left[\left(\frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \right] - \frac{2}{5}s_0 \right\} \\ \mu(p, T) &= kT \left\{ \frac{5}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.95)$$

y si en concordancia con (4.12), Pág. 99 definimos

$$\mu(p_0, T_0) = kT_0 \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) \quad (4.96)$$

al sustituir (4.96) en (4.95) se reproduce la Ec. (4.11), Pág. 99.

4.9 Sistemas termodinámicos especiales

Veremos que el potencial termodinámico más adecuado depende de la situación particular de mi sistema termodinámico. Para un sistema isocórico, si agregamos una cantidad de calor δQ al sistema y asumimos que solo puede haber trabajo mecánico, tenemos que $\delta W = 0$ de manera que

$$dU = \delta Q|_V \quad (4.97)$$

de modo que una cantidad de calor agregada al sistema, incrementa directamente la energía interna. El calor específico a volumen constante es

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad (4.98)$$

Por otro lado, si a un sistema isobárico se le añade la cantidad de calor δQ usualmente habrá trabajo mecánico i.e. via un cambio de volumen, por tanto

$$dU = \delta Q|_p - p dV \quad (4.99)$$

en este caso la energía interna no es el potencial termodinámico más apropiado ya que tanto la temperatura como el volumen del sistema cambian. Al utilizar la entalpía para un sistema isobárico, la ecuación (4.99) junto con la definición (4.76) de entalpía nos da

$$dH \equiv d(U + pV) = \delta Q|_p$$

que es la expresión análoga a (4.97). En este caso será la capacidad calorífica a presión constante la que se puede determinar directamente (también en el experimento)

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad (4.100)$$

Por ejemplo, sustituyendo (4.90) en la Ec. (4.82), podemos reescribir la entalpía H en términos de T, p, N para el gas ideal

$$\begin{aligned} H &= \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ &= \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left[\frac{3N_0kT}{2U_0} \exp \left\{ -\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \right] \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \\ H &= \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left[\frac{3N_0kT}{2U_0} \right] \end{aligned}$$

$$H(T, p, N) = \frac{5}{2}NkT \quad \text{para gas ideal} \quad (4.101)$$

que también se puede obtener de la forma

$$H = U + pV = \frac{3}{2}NkT + NkT \quad (4.102)$$

de manera que de las Ecs. (4.100) y (4.101) se obtiene para el gas ideal

$$C_p = \frac{5}{2}Nk \quad (4.103)$$

como ya sabemos C_V en el gas ideal está dado por

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \quad (4.104)$$

de modo que $C_p > C_V$ como ya se discutió en la sección 1.11. Esto se debe a que parte del calor $\delta Q|_p$ se transforma en trabajo mecánico (cambio de volumen) en contra de la presión p . En contraste, la cantidad de calor $\delta Q|_V$ no se puede transformar parcialmente en trabajo mecánico, debido a que no hay cambio de volumen, y en el gas ideal consideramos que no hay otras formas de trabajo.

La entalpía juega un rol muy importante en la química, ya que muchas reacciones se realizan en recipientes abiertos expuestos a la presión atmosférica y son por tanto procesos isobáricos. Por otra parte, muchas reacciones ocurren en tiempos muy cortos de manera que se puede despreciar el intercambio de calor durante la reacción i.e. $\delta Q = 0$. Para estos procesos isobáricos adiabáticos, el análisis de la entalpía puede usarse como criterio para saber si ciertas reacciones son posibles y si ocurren espontáneamente bajo ciertas condiciones (por ejemplo a temperatura ambiente y presión atmosférica). Para ello se compara la suma de entalpías de los reactantes con las de los productos.

$$\Delta H \equiv H_{prod} - H_{reac}$$

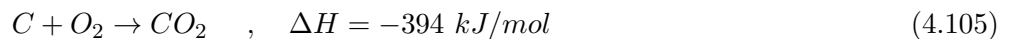
si $\Delta H \leq 0$ la reacción ocurre espontánea e irreversiblemente. Para simplificar este análisis, la entalpía de los elementos puros a temperatura ambiente y presión atmosférica se suele definir como nula

$$H_{elem}(p_0, T_0) = 0 \quad ; \quad p_0 = 1atm \quad , \quad T_0 \approx 293^\circ K$$

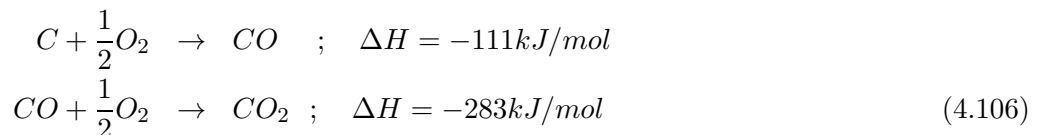
de manera que hemos determinado la constante aditiva arbitraria. En muchos casos se requiere cierta energía de activación de manera que la reacción ocurre espontáneamente con una ganancia de entalpía, pero está restringida por una barrera de potencial que debe ser superada para que la reacción ocurra. Estos fenómenos se salen del contexto de la termodinámica y deben ser estudiados con dinámica de reacciones. Reacciones que ocurren a presión constante en las cuales se libera entalpía se denominan **exotérmicas**, en tanto que las reacciones que elevan la entalpía i.e. que ocurren solo si se realiza un trabajo, se denominan **endotérmicas**.

La Fig. ??? muestra el comportamiento típico de la entalpía versus alguna propiedad inherente a la reacción (por ejemplo, la concentración de los productos) para una reacción exotérmica genérica (por ejemplo, la combustión de H_2 con O_2 para producir H_2O). La energía de activación es necesaria para romper las moléculas de H_2 y de O_2 , ya que solo así pueden formar las moléculas de H_2O . En esta reacción la entalpía ΔH es liberada. La forma más usual de medir la entalpía en una reacción, es por medio de la medida del calor liberado en la reacción por medio de un calorímetro, ya que a presión constante $dH = \delta Q|_p$. En consecuencia, si se adiciona una cantidad de calor δQ a presión constante (por ejemplo, a un baño de agua de capacidad calorífica conocida) se puede medir la energía de la reacción registrando el incremento de la temperatura. Dado que la entalpía es una cantidad de estado, la manera en la cual se crean los productos de la reacción no es relevante (no importa el "camino" que tome la reacción sino solo los reactantes iniciales y los productos finales).

Por ejemplo, al realizar la combustión de carbono con oxígeno se forma dióxido de carbono de acuerdo con la reacción



No obstante, esta reacción también puede ocurrir en dos etapas



donde se ha creado monóxido de carbono en la primera etapa. Nótese que el balance de entalpía es el mismo en la reacción (4.105) que en la sucesión de reacciones (4.106). Esto debido a que los productos inicial y final son los mismos (y con las mismas condiciones de temperatura y presión). La aseveración de que la entalpía total entre los productos y los reactantes no depende del curso de la reacción se conoce como **teorema de Hess**.

4.10 La entalpía libre

Con frecuencia los procesos ocurren a temperatura y presión constantes. Para encontrar un potencial termodinámico adecuado para estos procesos, se realiza una transformación de Legendre desde $U(S, V, N)$ a una función $G(T, p, N)$ por medio de una transformada de Legendre que cambie las variables S, V por sus respectivas conjugadas T y p

$$G \equiv U - TS + pV \quad (4.107)$$

denominado como la entalpía libre o **potencial de Gibbs**, en honor a J.W. Gibbs (1875). Por construcción la entalpía libre es adecuada para la descripción de sistemas isotérmicos e isobáricos. Vemos que G es una combinación de energía libre (por el reemplazo de S por T) y la entalpía (por el reemplazo de V por p). De ahí el nombre de entalpía libre. El diferencial total de G está dado por

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + p dV + V dp \\ &= (T dS - p dV + \mu dN + \dots) - TdS - SdT + p dV + V dp \\ dG &= -S dT + V dp + \mu dN + \dots \end{aligned} \quad (4.108)$$

de modo que G depende de T, p, N, \dots como se quería. Conocida la entalpía libre $G(T, p, N)$ se pueden calcular las otras variables termodinámicas por medio de las ecuaciones de estado

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N, \dots}; \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N, \dots}; \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p, \dots} \quad (4.109)$$

asumiremos por ahora que solo hay trabajo volumétrico y químico, y que tenemos una sola especie de partícula. Con estas hipótesis, y usando la ecuación de Euler (2.108) Pág. 66, la entalpía libre (4.107) queda

$$\begin{aligned} G &\equiv U - TS + pV = (TS - pV + \mu N) - TS + pV \\ G &= \mu N \end{aligned} \quad (4.110)$$

Nótese que con (4.110) la tercera de las Ecs. (4.109) resulta trivial

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p} = \mu = \frac{G}{N} \quad (4.111)$$

Por tanto, G es proporcional al número de partículas y la energía libre por partícula coincide con el potencial químico. Sin embargo, es importante enfatizar que esto solo es válido bajo la hipótesis de que solo hay una especie de partículas y que la energía solo se intercambia en forma de calor, trabajo mecánico y químico (es decir no hay otras formas de generación de trabajo).

Podemos dilucidar algunas de las propiedades de la entalpía libre considerando al sistema en cuestión (isobárico e isotérmico) inmerso en un baño térmico, de tal manera que el sistema total dado por el baño térmico más el sistema en cuestión es aislado. De acuerdo con la segunda ley

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \geq 0 \quad (4.112)$$

donde la desigualdad ocurre si el proceso es irreversible y la igualdad cuando el proceso es reversible. Vamos a excluir al baño térmico de la formulación empleando la primera ley para un proceso reversible. Si el proceso es reversible tenemos que

$$\begin{aligned} dS_{bath} &= -dS_{sys} = -\frac{\delta Q_{rev}}{T} \\ dS_{bath} &= -\frac{dU_{sys} + p dV_{sys} - \delta W_{other}^{rev}}{T} \end{aligned} \quad (4.113)$$

si el proceso es irreversible, la Ec. (4.112) junto con la Ec. (4.113) conducen a

$$T dS_{tot} = T dS_{sys} + T dS_{bath} \geq 0$$

$$T dS_{tot} = T dS_{sys} - dU_{sys} - p dV_{sys} + \delta W_{other}^{sys} \geq 0 \quad (4.114)$$

teniendo en cuenta que el sistema es isobárico e isotérmico, podemos reescribir (4.114) en la forma

$$\begin{aligned} -T dS_{sys} + dU_{sys} + p dV_{sys} - \delta W_{other}^{sys} &\leq 0 \\ d(U_{sys} - TS_{sys} + pV_{sys}) &\leq \delta W_{other}^{sys} \end{aligned}$$

que en términos de G (y omitiendo el subíndice sys) nos da

$$dG = d(U - TS + pV) = \delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr} \quad (4.115)$$

donde hemos tenido en cuenta que se cumple la igualdad si el proceso es reversible, y la desigualdad si el proceso es irreversible. Vemos que el cambio en la entalpía libre para un proceso reversible isobárico e isotérmico, es el trabajo no volumétrico intercambiado con el baño térmico. Para un proceso irreversible (con el mismo estado inicial y final) se entrega menos trabajo o se requiere más trabajo, de modo que aplicamos la desigualdad en las Ecs. (4.112), (4.114) y (4.115).

En consecuencia, para un sistema isotérmico e isobárico que se deja evolucionar por sí solo [de manera que $\delta W_{other}^{irr} = 0$ en la Ec. (4.115)], ocurre un proceso irreversible en el cual la entalpía libre del sistema en cuestión disminuye hasta alcanzar su valor mínimo en el equilibrio (y el proceso se vuelve reversible)

$$dG \leq 0 \quad \text{fuera del equilibrio} \quad (4.116)$$

$$dG = 0, \quad G = G_{\min} \quad \text{en el equilibrio} \quad (4.117)$$

a la par que el sistema total aumenta su entropía hasta alcanzar el equilibrio, cuando la entropía alcanza su máximo¹¹.

El potencial termodinámico $G(T, p, N)$ es completamente equivalente a todos los demás potenciales termodinámicos que ya hemos visto $U(S, V, N)$, $S(U, V, N)$, $F(T, V, N)$ y $H(S, p, N)$. Si bien cada uno es más conveniente para ciertos procesos, todos tienen formalmente la misma información física. También es importante insistir en que U, S, F, H y G son cantidades termodinámicas medibles, independientemente de los argumentos en que estén expresadas. No obstante, cada cantidad de estas es un potencial termodinámico, si y solo si se expresa en las variables termodinámicas arriba mencionadas. Por ejemplo, $F(S, V, N)$ es una cantidad termodinámica, pero NO es un potencial termodinámico, de modo que no necesariamente contiene toda la información termodinámica del sistema.

La entalpía libre es particularmente útil en reacciones químicas lentas que ocurren a presión constante (usualmente a la presión atmosférica) en las cuales podemos asumir que el equilibrio térmico se mantiene durante la reacción¹² i.e. $T = const$. Esto ocurre por ejemplo en celdas de combustible o en baterías. En tal caso es posible calcular el trabajo eléctrico que se obtiene de la batería, como la diferencia de las entalpías libres en los estados final e inicial.

Las reacciones en las cuales la entalpía libre disminuye, i.e., que ocurren espontáneamente y generan potencia, se denominan **exergónicas**, en tanto que las reacciones en las que la entalpía libre aumenta, se denominan **endergónicas**.

¹¹El tiempo de relajación para que G en el sistema en cuestión alcance el mínimo, puede ser muy diferente al tiempo de relajación para que el sistema total alcance su entropía máxima. Por esta razón colocamos “ \leq ” y no “ $<$ ” en la Ec. (4.116). Por ejemplo, si el tiempo de relajación de G_{sys} es menor que el de S_{tot} , es posible que $dG = 0$ cuando el sistema total aún no ha alcanzado el equilibrio.

¹²Esto ocurre si el tiempo de relajación para el equilibrio térmico es mucho menor que el tiempo que dura la reacción. De esta manera, es razonable asumir que el equilibrio térmico se mantiene durante toda la reacción.

4.10.1 Entalpía libre del gas ideal

En este caso el cálculo es directo teniendo en cuenta (4.110)

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p)$$

donde $\mu(T, p)$ ya fué calculada [ver Ec. (2.114), Pág. 67]. Y se obtiene

$$G(T, p, N) = N\mu(p_0, T_0) - NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) Nk(T - T_0) \quad (4.118)$$

por consistencia, veremos el cálculo de G a través de la transformación de Legendre y verificaremos que se obtiene el mismo resultado. Para ello usaremos las definiciones (4.107) y (4.38)

$$G \equiv U - TS + pV \equiv F + pV \quad (4.119)$$

y podemos obtener $G(T, p, N)$ sustituyendo (4.58) y (4.60) en (4.119)

$$\begin{aligned} G &= NkT \left\{ \frac{3}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\} + NkT \\ &= NkT \left\{ \frac{5}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{NkT/p}{N_0kT_0/p_0} \right) \right] \right\} \\ &= NkT \left\{ \frac{5}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{N}{N_0} \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p} \right) \right] \right\} \\ G &= NkT \left\{ \frac{5}{2} - s_0 - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.120)$$

que coincide con (4.118) si hacemos

$$\mu(p_0, T_0) = kT_0 \left(\frac{5}{2} - s_0 \right)$$

que además coincide con la convención (4.96) Pág. 114.

4.10.2 Ecuación de Gibbs-Helmholtz

Veremos que la entalpía libre y su derivada se pueden relacionar con la entalpía por medio de la ecuación

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_{p,N} \quad (4.121)$$

conocida como la ecuación de Gibbs-Helmholtz. Para verlo, partimos de las definiciones (4.63) y (4.107) de $H(S, p, N)$ y $G(T, p, N)$.

$$\begin{aligned} H &\equiv U + pV = (TS - pV + \mu N) + pV \\ H &\equiv U + pV = TS + \mu N \end{aligned} \quad (4.122)$$

$$G \equiv U + pV - TS \quad (4.123)$$

de las ecuaciones (4.122) y (4.123) se encuentra

$$H = G + TS \quad (4.124)$$

por otra parte, la primera de las ecuaciones de estado (4.109) para G nos dice que

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (4.125)$$

al sustituir (4.125) en (4.124) nos da

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (4.126)$$

también se obtiene

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{p,N} &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \left[G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \right] \\ \Rightarrow \left[G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \right] &= -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{p,N} \end{aligned}$$

De modo que la Ec. (4.126) queda

$$H = G - T \left(\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right) = -T^2 \left[\left. \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_{p,N}$$

como se predijo.

4.11 Entalpía libre y la ley de acción de masas

En el caso en que el sistema isobárico e isotérmico tenga varias especies de partículas, la relación (4.110) cambia de acuerdo con la ecuación de Euler (2.108) Pág. 66, cuando se consideran varias especies

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (4.127)$$

similarmente el dG en la Ec. (4.108) para varias especies de partículas, de un sistema isobárico e isotérmico nos da

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i \quad (4.128)$$

si las partículas reaccionan en la forma dada por la Ec. (3.4) Pág. 70

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots \quad (4.129)$$

las relaciones (3.5) Pág. 71, deben ser válidas

$$dN_{A_i} = -a_i dN \quad ; \quad dN_{B_j} = b_j dN \quad (4.130)$$

siendo dN_{A_i} y dN_{B_j} los cambios en el número de partículas de los reactantes y productos respectivamente, y dN es un factor común (e.g. un cambio por una partícula). La condición de equilibrio para un sistema isobárico e isotérmico de acuerdo con (4.128) nos da

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (4.131)$$

[equivalente a la condición (3.6) Pág. 71]. De esta condición de equilibrio junto con las Ecs. (4.130) se obtiene

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dN_{A_i} + \sum_j \mu_{B_j} dN_{B_j} = 0$$

$$dG = \left[- \sum_i \mu_{A_i} a_i + \sum_j \mu_{B_j} b_j \right] dN = 0 \quad (4.132)$$

en virtud de la arbitrariedad de dN podemos escribir

$$\sum_i \mu_{A_i} a_i = \sum_j \mu_{B_j} b_j$$

relación que ya se obtuvo por otros métodos [ver Ec. (3.7), Pág. 71]. Puesto que la fracción molar de las especies es un factor fácil de hallar experimentalmente, es conveniente escribir la dependencia del potencial químico con la concentración en soluciones ideales diluidas o gases [ver Ec. (3.34) Pág. 79]

$$\mu_i(p, T, X_i) = \mu_i^0(p, T) + kT \ln X_i \quad (4.133)$$

siendo X_i la concentración molar de la i -ésima especie y μ_i^0 el potencial químico de la componente i -ésima en un estado de referencia (usualmente con $X_i = 1$). Sustituyendo (4.133) en (4.132) tenemos

$$\begin{aligned} dG &= \left[- \sum_i [\mu_{A_i}^0(p, T) + kT \ln X_{A_i}] a_i + \sum_j [\mu_{B_j}^0(p, T) + kT \ln X_{B_j}] b_j \right] dN \\ &= \left[\sum_j \mu_{B_j}^0(p, T) b_j - \sum_i \mu_{A_i}^0(p, T) a_i \right] dN \\ &\quad + kT \left[\sum_j b_j \ln X_{B_j} - \sum_i a_i \ln X_{A_i} \right] dN \\ dG &= \left(\sum_j \mu_{B_j}^0 b_j - \sum_i \mu_{A_i}^0 a_i \right) dN + kT \ln \left\{ \frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} \right\} dN \\ \frac{dG}{dN} &= \left(\sum_j \mu_{B_j}^0 b_j - \sum_i \mu_{A_i}^0 a_i \right) + kT \ln \left\{ \frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} \right\} \end{aligned} \quad (4.134)$$

La Ec. (4.111) nos dice que $\partial G/\partial N = G/N$ de modo que es independiente del cambio en el número de partículas dN , con lo cual

$$\frac{\Delta G}{\Delta N} = \frac{dG}{dN} = \frac{G}{N}$$

para cualquier cambio finito ΔN y ΔG . En particular, tomando $\Delta N = 1$ y usando (4.134) tenemos

$$\begin{aligned} \Delta G(p, T, X_{A_1}, X_{A_2}, \dots, X_{B_1}, X_{B_2}, \dots) &= \frac{dG}{dN} \\ \Delta G(p, T, X_{A_1}, X_{A_2}, \dots, X_{B_1}, X_{B_2}, \dots) &= \Delta G^0(p, T) + kT \ln \left\{ \frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} \right\} \end{aligned}$$

donde $\Delta G^0(p, T)$ es una constante característica de la reacción (4.129) que depende de la presión y la temperatura. En el equilibrio tenemos que $\Delta G = 0$ de modo que

$$\frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} = \exp \left\{ - \frac{\Delta G^0(p, T)}{kT} \right\} \quad (4.135)$$

en consecuencia, la condición de equilibrio $\Delta G = 0$ para un sistema isobárico e isotérmico, nos lleva a la ley de acción de masas. En este caso hemos identificado la constante de equilibrio más explícitamente [identificada en la Ec. (3.39) Pág. 80], ya que ésta se puede calcular por medio de diferencia de la entalpía libre entre los productos y los reactantes a una concentración estándar.

Cuando la reacción es exergónica ($\Delta G^0 < 0$) la Ec. (4.135) muestra que las concentraciones de los productos serán mucho mayores en el equilibrio. Si en este caso aumentamos la temperatura, el valor absoluto de $\Delta G^0/kT$ decrece y el equilibrio se corre en favor de los reactantes. Por otra parte, un incremento en la presión corre el equilibrio en favor del lado con menor volumen.

En consecuencia la Ec. (4.135) contiene al denominado **principio de Le Chatelier**, según el cual un estado de equilibrio cambia bajo la acción de una fuerza (cambio de temperatura, cambio de presión o cambio de concentración) de manera que el sistema le da paso a dicha fuerza.

La constante de equilibrio en la Ec. (4.135) se define como

$$K(p, T) \equiv \exp \left\{ -\frac{\Delta G^0(p, T)}{kT} \right\} \quad (4.136)$$

Ahora vamos a calcular la dependencia de la constante de equilibrio con la presión y la temperatura. Usando la entalpía libre de la reacción por partícula

$$\Delta G^0(p, T) = \sum_j \mu_j^0 b_j - \sum_i \mu_i^0 a_i$$

se obtiene

$$\left. \frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial p} \right|_T = -\frac{\Delta v}{kT} \quad (4.137)$$

donde Δv es el cambio de volumen por partícula a una presión y temperatura p, T

$$\Delta v = \left. \frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_j \mu_j^0 b_j - \sum_i \mu_i^0 a_i \right) \right|_T = \sum_j v_j^0 b_j - \sum_i v_i^0 a_i$$

En particular, para el gas ideal se obtiene $v = kT/p$. Por tanto, si hay más partículas producidas en la reacción que las que habían originalmente, entonces $\Delta v > 0$, puesto que más partículas ocupan más volumen para valores dados de p y T . A su vez, el lado derecho de (4.137) es negativo de manera que la constante de equilibrio es una función decreciente de la presión. En consecuencia, el estado de equilibrio se corre a favor de los reactantes, puesto que éstos ocupan un menor volumen. La Ec. (4.137) fué generada por primera vez por Planck y van Laar. Si queremos calcular el cambio del volumen molar $\Delta v \cdot N_A$ solo tenemos que multiplicar por $1 \text{ mol} = N_A$ partículas. En tal caso la constante $N_A k = R$ del gas aparece en el denominador.

La dependencia con la temperatura de $K(T, p)$ se encuentra de forma similar

$$\left. \frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta h}{kT^2} \quad (4.138)$$

donde Δh denota la entalpía de reacción por partícula. Resulta

$$\Delta h = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_j b_j \frac{\mu_j^0}{T} - \sum_i a_i \frac{\mu_i^0}{T} \right) \right|_p$$

debido a que la relación de Gibbs-Duhem nos lleva a

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right|_p = -\frac{\mu}{T^2} - \frac{s}{T}$$

en virtud de las relaciones

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -s = -\frac{S}{N}$$

y además

$$H = U + pV = \mu N + TS$$

la entalpía por partícula queda

$$h = \frac{H}{N} = \mu + Ts$$

la Ec. (4.138) fué derivada por van't Hoof. Tal ecuación predice el cambio de la constante de equilibrio para un cambio en la temperatura, si se conoce la entalpía de reacción por partícula (o por mol). En particular, si $\Delta h > 0$, es decir si se requiere energía para la reacción a presión y entropía constantes (sin intercambio de calor), el lado derecho de la Ec. (4.138) es positivo y la constante de equilibrio es una función creciente de la temperatura. Por tanto, al aumentar la temperatura el equilibrio se corre a favor de los productos para reacciones que consumen energía. Un análisis similar se puede hacer para $\Delta h < 0$.

Vale anotar que aunque hemos utilizado reacciones químicas, los principios fundamentales aquí discutidos son válidos en otro tipo de reacciones como por ejemplo las reacciones en Física de Partículas, como las que ocurren en las estrellas o plasmas. la clave es generar las ecuaciones de estado con ciertas consideraciones fenomenológicas.

4.12 El gran potencial

Consideremos ahora sistemas en los cuales el potencial químico μ sea la variable de estado dada, en lugar de el número de partículas N . Al igual que una temperatura se puede fijar utilizando un baño térmico, el potencial químico se puede fijar por medio de un baño de partículas. En la misma forma que el intercambio de calor con un baño térmico conduce a temperatura constante en el equilibrio, el intercambio de partículas con un reservorio de partículas conduce a potencial químico constante en el equilibrio. En la mayoría de los casos el reservorio o baño de partículas también actúa como baño térmico, i.e. el intercambio de partículas usualmente está conectado con intercambio de calor. Por tal razón, cuando μ está fijado la temperatura también suele estar fijada. En consecuencia, realizaremos una transformación de Legendre de las variables S, N a sus conjugadas T, μ en la forma

$$\Phi = U - TS - \mu N \quad (4.139)$$

el potencial termodinámico asociado se conoce como **gran potencial**. Este potencial es muy utilizado para realizar un tratamiento estadístico de problemas termodinámicos. El diferencial total tiene la forma

$$\begin{aligned} d\Phi &= dU - T dS - S dT - \mu dN - N d\mu \\ &= [T dS - p dV + \mu dN + \dots] - T dS - S dT - \mu dN - N d\mu \\ d\Phi &= -S dT - p dV - N d\mu + \dots \end{aligned}$$

podemos generar ecuaciones de estado para las demás cantidades termodinámicas, derivando el gran potencial

$$-S = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu, \dots} ; \quad -p = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu, \dots} ; \quad -N = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V, \dots} ; \quad \dots$$

De la ecuación de Euler y la definición (4.139) tenemos que

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS - \mu N = [TS - pV + \mu N + \dots] - TS - \mu N \\ \Phi &= -pV + \dots \end{aligned}$$

de momento nos restringiremos a procesos en donde el intercambio de energía solo puede ser por calor, trabajo mecánico o químico, de modo que

$$d\Phi = -S dT - p dV - N d\mu \quad ; \quad \Phi = -pV$$

por construcción, este potencial es adecuado para sistemas isotérmicos con potencial químico fijo. En este caso el baño térmico también actúa como baño de partículas. Si asumimos que el sistema en cuestión más el baño forman un sistema total aislado, su entropía debe crecer cuando estamos fuera del equilibrio

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \geq 0 \quad (4.140)$$

la igualdad se obtiene en el equilibrio (proceso reversible). Para el caso reversible podemos eliminar dS_{bath} de la formulación escribiéndolo en términos de los cambios en el sistema en cuestión

$$T dS_{bath} = -T dS_{sys} = -(dU_{sys} - \mu dN_{sys} - \delta W_{other}^{rev}) \quad (4.141)$$

en este caso δW_{other}^{rev} representa el trabajo no-químico hecho reversiblemente (i.e. no incluye el intercambio de energía química μdN). Al sustituir (4.141) en (4.140) y tener en cuenta que $\delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}$, se tiene

$$dU_{sys} - T dS_{sys} - \mu dN_{sys} = \delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}$$

considerando que T y μ son constantes, podemos escribir

$$d\Phi = d(U - TS - \mu N) = \delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}$$

si dejamos evolucionar al sistema por sí mismo sin realizar trabajo no-químico $\delta W_{other} = 0$, el sistema en cuestión buscará el mínimo de gran potencial, en tanto que el sistema total (aislado) buscará su estado de máxima entropía.

$$\begin{aligned} d\Phi &\leq 0 && \text{fuera del equilibrio} \\ d\Phi &= 0 \quad ; \quad \Phi = \Phi_{\min} && \text{en el equilibrio} \end{aligned}$$

4.13 La transformación de todas las variables

Un siguiente paso natural sería preguntarse por un potencial en donde cambiemos todas las variables extensivas (naturales) en sus correspondientes variables intensivas conjugadas. Por simplicidad, asumimos que solo hay intercambio de energía por calor, trabajo mecánico y trabajo químico de una sola especie¹³. La transformación de Legendre queda

$$\Psi = U - TS + pV - \mu N$$

Por otro lado, la ecuación de Euler (2.108) nos da

$$\begin{aligned} \Psi &= [TS - pV + \mu N] - TS + pV - \mu N \\ \Psi &= 0 \end{aligned}$$

que claramente no contiene la misma información Física que $U(S, V, N)$. Para comprenderlo debemos tener presente que la Ecuación de Euler (2.108) conduce a la relación de Gibbs-Duhem (2.110)

$$0 = S dT - V dp + N d\mu$$

¹³Si existen más formas de intercambiar trabajo, o más especies de partículas, las conclusiones que obtendremos en esta sección serán válidas si pretendemos construir un potencial con solo las variables intensivas del sistema termodinámico.

la cual establece una relación entre las variables intensivas T, p, μ . En consecuencia, no es posible que las tres variables intensivas T, p, μ se puedan considerar independientes una de otra. Por ejemplo, para una presión y temperatura dada el potencial químico ya queda fijado, y podemos a lo más fijar otra variable extensiva. Ésta variable determina entonces el tamaño del sistema. En particular, hemos encontrado para el gas ideal a μ como función de p, T [ver Ec. (2.114) Pág. 67].

Por lo anterior vemos que la transformación de todas las variables en $U(S, V, N, \dots)$ a una función de todas sus variables (intensivas) conjugadas $\Psi(T, p, \mu, \dots)$, conduce a una trivialidad y no es relevante. Matemáticamente, esto implica que el sistema de ecuaciones parciales del tipo (4.33) Pág. 103 es no invertible, por lo cual no se puede construir una transformada de Legendre bien definida.

4.14 Relaciones de Maxwell

El hecho de que los potenciales termodinámicos U, F, H, G y Φ sean funciones de estado i.e. diferenciales exactas nos permite establecer relaciones entre las variables de estado termodinámicas.

Asumiremos a lo largo de esta sección que el trabajo solo es de naturaleza mecánica o química. Comenzaremos con la energía interna como potencial termodinámico. Su diferencial total nos da

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (4.142)$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} dN \quad (4.143)$$

usando la condición de conmutación de las derivadas parciales, obtenemos tres condiciones

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,N} &= \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{V,N} \\ \frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,V} &= \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \right)_{V,N} \\ \frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{S,V} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \right)_{S,N} \end{aligned} \quad (4.144)$$

La aplicación de relaciones del tipo (4.144) para los potenciales termodinámicos generará relaciones útiles entre las variables termodinámicas. De la ecuación (4.144) junto con (4.142) y (4.143) resulta

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} &= - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V,N} \quad ; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{V,N} \\ - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{S,V} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N} \end{aligned} \quad (4.145)$$

en este caso los coeficientes T, p y μ en la Ec. (4.142) deben ser considerados como funciones de S, V y N . Para la energía libre $F(T, V, N)$, podemos obtener relaciones con el mismo criterio

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad (4.146)$$

$$\begin{aligned} - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} &= - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} \quad ; \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N} \\ - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N} \end{aligned} \quad (4.147)$$

Donde los coeficientes S, p y μ en la Ec. (4.146) deben ser considerados como funciones de T, V y N . El mismo procedimiento realizado para la entalpía $H(S, p, N)$ nos da

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (4.148)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{S,N} &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{p,N} ; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{p,N} \\ \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{S,p} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{S,N} \end{aligned} \quad (4.149)$$

y los coeficientes T, V y μ deben ser considerados como funciones de S, p y N . Ahora para la entalpía libre $G(T, p, N)$ tenemos

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (4.150)$$

$$\begin{aligned} - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T,N} &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} ; \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{p,N} \\ \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{T,p} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T,N} \end{aligned} \quad (4.151)$$

y finalmente para el gran potencial $\Phi(T, V, \mu)$ tenemos

$$d\Phi = -S dT - p dV - N d\mu \quad (4.152)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,\mu} &= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,\mu} ; \quad \left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{V,\mu} \\ \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T,V} &= \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{T,\mu} \end{aligned} \quad (4.153)$$

Las ecuaciones (4.145), (4.147), (4.149), (4.151), y (4.153) se conocen como **relaciones de Maxwell**. En muchos procesos termodinámicos el número de partículas es constante ($dN = 0$) en cuyo caso el número de relaciones se reduce considerablemente. Por otro lado si existen más formas de generar trabajo i.e. más variables termodinámicas de estado (por ejemplo, potenciales eléctricos, campos magnéticos, momentos dipolares eléctricos o magnéticos etc.), el número de relaciones de Maxwell se incrementa.

La estructura de las relaciones de Maxwell y de las ecuaciones de estado construídas desde los potenciales, es a priori un tanto compleja. No obstante existe un artificio denominado **rectángulo termodinámico** que nos brinda una excelente herramienta mnemotécnica para proveer las relaciones entre potenciales termodinámicos y variables termodinámicas.

El rectángulo termodinámico fué diseñado especialmente para sistemas con número de partículas constante y en el cual solo intervienen las variables termodinámicas descritas por la Ec. (4.142). En este caso con N constante, las únicas cantidades termodinámicas posibles son V, T, p y S , con las cuales formamos las esquinas del rectángulo como se vé en la Fig. ????. En los lados escribimos los potenciales termodinámicos que dependen de las variables en las esquinas asociadas. Por ejemplo F (con N constante) depende de T y V , así mismo H con N fijo depende de S y p . La derivada del potencial con respecto a la variable en una esquina corresponde a la variable en la esquina diagonalmente opuesta, con signo positivo (negativo) si al ir desde la variable con respecto a la cual se deriva hacia el resultado, vamos en la dirección paralela (antiparalela) a la flecha.

Por ejemplo $\partial F / \partial V = -p$. Al conectar a V con p vamos en dirección antiparalela a la flecha por lo cual tenemos el signo menos. Para el caso $\partial G / \partial p = V$, al ir desde p hacia V vamos en dirección paralela a la flecha y

por tanto el signo es positivo. De esta manera se pueden construir las ecuaciones de estado para N constante a partir de los potenciales termodinámicos¹⁴.

En cuanto a las relaciones de Maxwell, (con N constante) también se pueden extraer del rectángulo termodinámico. Las derivadas de variables entre dos esquinas (por ejemplo $\partial V/\partial S$) manteniendo constante la cantidad que está en la esquina opuesta del numerador (en este caso p) es igual a la derivada del lado opuesto leída en el mismo sentido, por ejemplo $\partial V/\partial S$ está leída hacia abajo en la Fig. ???, de modo que (a presión constante) es igual a $\partial T/\partial p$ que es la derivada en el lado opuesto leída en el mismo sentido. De nuevo la cantidad que permanece constante en la otra derivada es la opuesta a la esquina del numerador (en este caso S). Adicionalmente, al recorrer la diagonal del rectángulo aplicamos signo negativo si vamos en dirección contraria a las flechas. En este caso ambas derivadas tomarían el signo menos (puesto que vamos de V hacia p y de T hacia S), quedando

$$-\left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_p = -\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S$$

que coincide con la primera de las relaciones (4.149). Por ejemplo $\partial S/\partial p$ en la Fig. ??? corresponde al lado inferior de izquierda a derecha, la cantidad que permanece constante está en la esquina opuesta a S (en este caso T), el lado opuesto leído en la misma dirección será $\partial V/\partial T$ y la cantidad constante es la opuesta a V que es p . Al ir de V hacia p lo hacemos en la dirección opuesta a la flecha por lo cual hay un signo menos, tenemos entonces

$$\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

que coincide con la primera de las relaciones (4.151).

A continuación veremos algunas aplicaciones de las relaciones de Maxwell.

4.14.1 Relaciones de Maxwell y capacidades caloríficas

Podemos relacionar las capacidades caloríficas C_V y C_p via las relaciones de Maxwell. Adicionalmente, podremos escribir tal relación en términos de variables fáciles de medir experimentalmente.

A lo largo de toda la sección asumiremos que N es constante de modo que no lo escribiremos explícitamente. Las definiciones de C_V y C_p ecuaciones (4.98) y (4.100) quedan entonces

$$C_V = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_V = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \quad (4.154)$$

$$C_p = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_p = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \quad (4.155)$$

en la primera ecuación se asume que T y V son variables independientes, en tanto que en la segunda se asume que T y p son independientes. Podemos reescribir estas ecuaciones en términos de $S(T, V)$ y $S(T, p)$ respectivamente

$$\delta Q = T dS(T, V) = T \left[\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV \right]$$

$$\delta Q = T dS(T, p) = T \left[\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T dp \right]$$

y usando (4.154) y (4.155) resulta

$$\delta Q = T dS = C_V dT + T \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV \quad (4.156)$$

$$\delta Q = T dS = C_p dT + T \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T dp \quad (4.157)$$

¹⁴El rectángulo termodinámico no involucra al gran potencial Φ , ya que este considera a N como variable.

Si consideramos a p en la Ec. (4.157) como función de T, V (con N cte) podemos determinar el estado del sistema. Con $p(T, V)$ podemos reescribir el diferencial dp

$$dp = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV \quad (4.158)$$

y sustituyendo (4.158) en (4.157) se obtiene

$$\delta Q = T dS = C_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left[\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV \right] \quad (4.159)$$

y puesto que dS es una diferencial exacta, los coeficientes de dT en las Ecs. (4.156) y (4.159) deben coincidir de manera que¹⁵

$$C_V = C_p + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad (4.160)$$

la ecuación (4.160) nos provee una relación entre C_V y C_p . No obstante, la cantidad $\partial S/\partial p|_T$ es difícil de determinar experimentalmente. Por otra parte la cantidad $\partial p/\partial T|_V$ es adecuada para su medición en gases, pero en procesos con fluidos o sólidos a volumen constante están conectados con presiones extremas. Por tanto, buscaremos expresar estas cantidades en términos de cantidades más fáciles de medir. De la primera de las relaciones de Maxwell (4.151)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (4.161)$$

el lado derecho corresponde a la definición del coeficiente de expansión isobárico α

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \alpha V \quad (4.162)$$

para reescribir convenientemente $\partial p/\partial T|_V$ consideraremos V como función de p, T puesto que estas variables determinan el estado del sistema al igual que V, T (siempre que N sea constante), tenemos entonces

$$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp$$

para procesos isocóricos con $dV = 0$, tenemos que

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \\ - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT &= \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \\ \frac{- \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} &= \frac{\partial p}{\partial T} \end{aligned} \quad (4.163)$$

y teniendo en cuenta de nuevo que (4.163) es válida solo para volumen constante, podemos escribir

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} \quad (4.164)$$

¹⁵Por supuesto los coeficientes de dV también deben coincidir, obteniéndose

$$T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T$$

sin embargo, esta igualdad simplemente es consistente con la regla de la cadena y no provee información física adicional.

el denominador corresponde a la definición de la compresibilidad isotérmica κ

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\kappa V \quad (4.165)$$

insertando (4.162) y (4.165) en (4.164) resulta

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (4.166)$$

combinando (4.161) y (4.162) resulta

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = -\alpha V \quad (4.167)$$

y sustituyendo (4.166) y (4.167) en (4.160) tenemos

$$\begin{aligned} C_V &= C_p + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = C_p + T (-\alpha V) \left(\frac{\alpha}{\kappa} \right) \\ C_V &= C_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa} \\ C_p &= C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa} \end{aligned} \quad (4.168)$$

de modo que la relación entre C_V y C_p queda en términos de cantidades fáciles de medir experimentalmente. Aquí vemos de nuevo que $C_p > C_V$.

4.14.2 Experimento de Joule-Thompson

Es sabido de la experiencia que un contenedor lleno con gas a alta presión se enfría cuando el gas escapa (como ocurre en los sprays). Puesto que no se realiza trabajo externo en la expansión ($\delta W = 0$) y dado que esta expansión ocurre muy rápido (debido a la alta presión) no se intercambia calor con los alrededores ($\delta Q = 0$). Este proceso describe entonces una expansión adiabática irreversible de un gas real. Puesto que $\delta W = \delta Q = 0$ se tiene que $dU = 0$. Es posible determinar el cambio de temperatura para el gas ideal o el gas de van der Waals. Realizaremos el cálculo para el gas de van der Waals (el gas ideal se obtiene haciendo simplemente $a = 0$). Comenzaremos con el valor de la energía interna para el gas de vander Waals Ec. (3.108) Pág. 94

$$U(V, T) = U(V_0, T_0) + C_V(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (4.169)$$

que reescribiremos como

$$\begin{aligned} U(V, T) - U(V_0, T_0) &= C_V(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \\ \Delta U &= C_V \Delta T - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \end{aligned}$$

con $\Delta U = 0$ (para expansión adiabática irreversible del gas) resulta

$$\begin{aligned} 0 &= C_V \Delta T - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \\ \Delta T &= \frac{N^2 a}{C_V} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \end{aligned} \quad (4.170)$$

el máximo cambio en la temperatura ΔT ocurre para la expansión a un volumen muy grande ($V \rightarrow \infty$), y nos da

$$\Delta T = -\frac{N^2 a}{C_V} \frac{1}{V_0} \quad (4.171)$$

en particular para el gas ideal $a = 0$ y por tanto $\Delta T = 0$. Para el gas de van der Waals $a > 0$ y el cambio de temperatura es negativo. Esto se debe a que en la expansión se realiza trabajo interno (cambio de energía interna) en contra de las fuerzas moleculares atractivas, la intensidad de la fuerza atractiva es proporcional a la constante a . Alternativamente, podemos ver que para un gas de van der Waals las interacciones atractivas entre moléculas tienden a frenarlas en su expansión, con la correspondiente disminución en la energía cinética promedio y por tanto de la temperatura. En contraste, para el gas ideal no hay interacción, de modo que no hay tendencia ni a frenar ni a acelerar las partículas en la expansión, de manera que la energía cinética promedio (y por tanto la temperatura) no cambia durante la expansión.

Para estudiar en mayor detalle la expansión irreversible de un gas real, es necesario crear un dispositivo que permita controlar las variables termodinámicas en cada paso de la expansión. Para ello es necesario ralentizar la expansión espontánea e irreversible de manera que en cada etapa del proceso la presión esté bien definida.

Lo anterior se puede lograr utilizando una conexión porosa (válvula reguladora), que permite el paso de solo una pequeña cantidad de gas a cada momento. Las presiones a ambos lados de la válvula se mantienen constantes en cada instante. Un dispositivo con estas características se ilustra en la Fig. ????. Adicionalmente, el dispositivo posee dos pistones 1 y 2 (los pistones están en la práctica regulados por una bomba). Los pistones proveen a cada momento un flujo estacionario de gas desde la presión p_1 hasta la presión p_2 (con $p_2 < p_1$). Con este gradiente de presión se incrementa el volumen V_2 . Adicionalmente, se debe aislar el sistema completo para garantizar la adiabaticidad ($\delta Q = 0$).

Consideremos cierta cantidad de gas que tiene un volumen V_1 a presión p_1 y que es bombeado al otro lado de la válvula donde ocupa el volumen V_2 a presión p_2 . El cambio en la energía interna de esta cantidad de gas se calcula como el trabajo hecho sobre el lado izquierdo para expulsar el gas a presión constante p_1 desde el volumen V_1 menos el trabajo realizado por el gas a presión constante p_2 contra el pistón 2, de modo que el gas ocupa el volumen V_2 .

Alternativamente podemos calcular cada trabajo en la siguiente forma: El volumen inicial del sistema 1 es V_1 y su volumen final es cero, en tanto que el volumen inicial del sistema 2 es cero y su volumen final es V_2 . Por tanto, tenemos que

$$W_1 = U_1 = - \int_{V_1}^0 p_1 dV = p_1 \int_0^{V_1} dV = p_1 V_1 \quad (4.172)$$

$$W_2 = U_2 = - \int_0^{V_2} p_2 dV = -p_2 V_2 \quad (4.173)$$

donde hemos tenido en cuenta que todo el sistema es adiabático de modo que $\delta Q_1 = \delta Q_2 = 0$ y por tanto $W_i = U_i$. De las Ecs. (4.172) y (4.173) tenemos que

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

de modo que

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

de manera que la entalpía $H \equiv U + pV$ permanece constante a ambos lados de la válvula. Decimos entonces que el proceso ocurre **isoentálpicamente**. Ahora calcularemos el cambio de temperatura dT para un cambio dado de presión dp a entalpía constante. Para ello asumimos que H es función de T y p (nótese que en este caso la entalpía es una cantidad termodinámica pero no un potencial termodinámico)

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp \quad (4.174)$$

para H constante tenemos que $dH = 0$, en la Ec. (4.174)

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp \\ - \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT &= \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp \\ \frac{\partial T}{\partial p} &= \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{-\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} \end{aligned} \quad (4.175)$$

y recordando que (4.175) es válida solo si la entalpía es constante, reescribimos (4.175) como

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} \quad (4.176)$$

de modo que la Ec. (4.176) nos da el cambio de temperatura para un cambio dado de presión a entalpía constante. De la Ec. (4.100) tenemos que

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = C_p \quad (4.177)$$

con lo cual el denominador a la derecha de (4.176) es una cantidad fácil de medir. Para expresar $\partial H/\partial p|_T$ en términos de cantidades termodinámicas fáciles de medir, consideraremos a H como función de S y p (N constante)

$$dH = T dS + V dp$$

dividiendo esta ecuación por dp y asumiendo temperatura constante¹⁶ tenemos

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V$$

y usando la primera de las relaciones de Maxwell (4.151) resulta

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = V + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (4.178)$$

sustituyendo (4.177) y (4.178) en (4.176) obtenemos

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = - \frac{\left(V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)}{C_p} \quad (4.179)$$

Definimos el coeficiente de Joule-Thompson en la forma

$$\delta \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - V \right] \quad (4.180)$$

que podemos reescribir como

$$\begin{aligned} \delta &\equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{V}{C_p} \left[T \left(\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) - 1 \right] \\ \delta &\equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \end{aligned} \quad (4.181)$$

¹⁶Lo cual implícitamente equivale a asumir que T y p son independientes.

donde α es el coeficiente de expansión isobárica definido en (4.162).

Para un gas ideal se tiene que

$$V = \frac{NkT}{p} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \frac{Nk}{p} = \frac{1}{V} \frac{V}{T}$$

$$\alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow \delta = 0 \quad \text{para gas ideal}$$

Para evaluar δ en el gas de van der Waals usaremos una aproximación dado que en esta ecuación es difícil despejar V

$$\left[p + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right] (V - Nb) = NkT$$

$$\left[1 + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{a}{p} \right] (V - Nb) = \frac{NkT}{p}$$

$$V + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{a}{p} V - Nb - \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{a}{p} Nb = \frac{NkT}{p}$$

$$V = \frac{NkT}{p} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{a}{p} V + Nb + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{a}{p} Nb$$

de manera que

$$\left[p + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right] (V - Nb) = NkT$$

$$\Leftrightarrow V = \frac{NkT}{p} - \frac{N^2 a}{pV} + Nb + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{Nab}{p} \quad (4.182)$$

Ahora reemplazamos V en aproximación de orden cero por NkT/p (i.e. por su valor para el gas ideal) al lado derecho de (4.182). Adicionalmente asumiremos que la cantidad de gas es fija e igual a 1 mol, por tanto

$$N = N_A, \quad Nk = N_A k = R$$

y puesto que a y b se refieren a una mol hacemos¹⁷

$$N_A^2 a \rightarrow a; \quad N_A b \rightarrow b \quad (4.183)$$

con estas aproximaciones V equivale al volumen molar v (aquí v denota volumen por mol y no volumen por partícula). Por tanto las consideraciones anteriores aplicadas a (4.182) en una primera aproximación sucesiva, nos dan

$$v = \frac{N_A k T}{p} - \frac{N_A^2 a}{p (N_A k T / p)} + N_A b + \left(\frac{N_A}{(N_A k T / p)} \right)^2 \frac{N_A a b}{p}$$

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{N_A^2 a}{RT} + N_A b + \left(\frac{p N_A}{RT} \right)^2 \frac{N_A a b}{p}$$

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{N_A^2 a}{RT} + N_A b + \frac{(N_A^2 a) (N_A b) p^2}{R^2 T^2}$$

¹⁷Las constantes de van der Waals a la izquierda se refieren a constantes por partícula, en tanto que las de la derecha son las constantes molares (i.e. asociadas a una mol de sustancia). Es claro por ejemplo que si b es el típico volumen de una partícula, el volumen que ocupa un mol de partículas será $N_A b$. De la misma forma hemos usado la notación v para el volumen específico por partícula, pero en esta sección se refiere al volumen molar.

y el volumen molar queda finalmente como

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2T^2} \quad (4.184)$$

a partir de lo cual podemos calcular la derivada requerida en la Ec. (4.180) aplicada a un volumen molar

$$T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - 2 \frac{abp}{R^2T^2} \quad (4.185)$$

sustituyendo las Ecs. (4.185) y (4.184) en la Ec. (4.180) (para una mol de gas) tenemos

$$\begin{aligned} \delta &= \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p - v \right] \\ \delta &= \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - 2 \frac{abp}{R^2T^2} \right) - \left(\frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2T^2} \right) \right] \end{aligned}$$

quedando finalmente

$$\delta \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - 3 \frac{abp}{R^2T^2} \right) \quad (4.186)$$

A manera de ejemplo, para el Nitrógeno se tiene los siguientes datos experimentales

$$\begin{aligned} a &= 0.141 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2} ; \quad b = 0.03913 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ \text{para } T &= 293^\circ \text{K} ; \quad p = 10^7 \text{ Pa} \end{aligned}$$

con estos valores numéricos la Ec. (4.186) da

$$\delta_{theor} = \frac{0.188^\circ \text{C}}{10^5 \text{ Pa}}$$

en tanto que el valor experimental es

$$\delta_{exp} = \frac{0.141^\circ \text{C}}{10^5 \text{ Pa}}$$

Es notable que la Ec. (4.186) predice enfriamiento (para $\delta > 0$)¹⁸, pero también predice que hay ciertas regiones (con $\delta < 0$) de recalentamiento. A la curva de temperatura-presión a la cual δ se anula se le denomina la **curva de inversión**. Cuando el gas se expande, éste solo tendrá fase de enfriamiento si para una presión dada, la temperatura inicial era menor que la temperatura de inversión. De otra forma ocurre también un recalentamiento¹⁹. Podemos determinar la curva de inversión haciendo $\delta = 0$ en la Ec. (4.186)

$$\frac{2a}{RT_i} - b - 3 \frac{abp}{R^2T_i^2} = 0$$

multiplicando por $-T_i^2/b$ y reorganizando términos

$$-\frac{2a}{Rb}T_i + T_i^2 + 3 \frac{ap}{R^2} = 0$$

¹⁸De acuerdo con (4.186), la condición $\delta > 0$ indica que T es una función creciente de p , pero como en la expansión la presión está disminuyendo, la temperatura también.

¹⁹Si la temperatura inicial es mayor que la de inversión, durante la expansión esta temperatura bajará hasta alcanzar el valor de la temperatura de inversión, luego de lo cual ocurre un recalentamiento.

por tanto

$$\delta = 0 \Leftrightarrow T_i^2 - \frac{2a}{Rb}T_i + \frac{3ap}{R^2} = 0 \quad (4.187)$$

$$T_i = \frac{\frac{2a}{Rb} \pm \sqrt{\left(\frac{2a}{Rb}\right)^2 - 4\left(\frac{3ap}{R^2}\right)}}{2} \quad (4.188)$$

siendo T_i la temperatura de inversión para la presión p . La Ec. (4.188) nos muestra que hay dos temperaturas de inversión para cada valor p de la presión que esté por debajo de cierta presión crítica p_{\max} para la cual el discriminante de la Ec. (4.188) es cero²⁰

$$\left(\frac{2a}{Rb}\right)^2 - 4\left(\frac{3ap_{\max}}{R^2}\right) = 0$$

$$p_{\max} = \frac{a}{3b^2}$$

de la Ec. (4.187) vemos que la curva de inversión define una parábola en el diagrama $T - p$, que separa la región de enfriamiento de la región de recalentamiento. En la Fig ??? se muestra la curva de inversión además de las líneas isoentálpicas ($H(T, p) = cte$). De la Ec. (4.186) vemos que la pendiente de las curvas isoentálpicas en un diagrama $T - p$ corresponde justamente al coeficiente de Joule-Thompson. La curva de inversión conecta los máximos de las curvas isoentálpicas (que corresponden a pendiente $\delta = 0$). Finalmente, la Fig. ??? muestra que efectivamente para presiones menores que p_{\max} hay dos temperaturas de inversión, para $p = p_{\max}$ hay solo una temperatura de inversión y para $p > p_{\max}$ no hay temperatura de inversión [i.e. las raíces en (4.188) se vuelven imaginarias].

Si la relajación del gas ocurre sobre un amplio rango de presiones, debemos integrar el coeficiente de Joule-Thompson δ con respecto al cambio de presión. En este caso debemos invertir las sustituciones (4.183)

$$\Delta T = \int_{p_0}^{p_1} \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H dp = \int_{p_0}^{p_1} \frac{N}{C_p} \left[\frac{2a}{kT} - b - 3\frac{abp}{(kT)^2} \right] dp \quad (4.189)$$

en este caso T y p no son independientes. Para cada cambio infinitesimal de la presión hay un cambio infinitesimal fijo de temperatura. La relación entre T y p esta dada por la ecuación isoentálpica

$$H(T, p) = cte \quad (4.190)$$

y la relajación ocurre también a lo largo de una isoentálpica de la Fig. ???.

La expansión irreversible de gases reales tiene amplias aplicaciones para alcanzar bajas temperaturas así como para lograr la licuefacción de gases. Un método importante es por ejemplo el **proceso de licuefacción de Linde** ilustrado en la Fig. ???. Para hacer más eficiente el descenso de temperatura se conduce el gas expandido y enfriado a un intercambiador de calor, por medio del cual el gas altamente comprimido se enfría aun más. No obstante este proceso solo es efectivo para gases con temperatura de inversión por encima de la temperatura ambiente para una presión de compresión dada. Por ejemplo, funciona bien para el aire, el CO_2 , y el N_2 .

En contraste, en el caso por ejemplo del Hidrógeno, un proceso adicional de preenfriamiento es necesario, debido a que la temperatura de inversión del hidrógeno (de unos $-80^\circ C$ a una atmósfera) está muy por debajo de la temperatura ambiente.

Es importante observar que para la expansión **reversible** de los gases reales, siempre ocurre un descenso de la temperatura, en virtud de que el gas tiene que hacer adicionalmente trabajo externo. Este proceso es mucho más complejo de realizar y tiene menos interés desde el punto de vista técnico.

²⁰Cuando la presión es p_{\max} hay solo una temperatura de inversión como se aprecia en la Fig. ???, y para presiones mayores no hay temperatura de inversión.

4.15 Transformaciones de Jacobi

Dada una función de estado en términos de ciertas variables de estado (argumentos de la función de estado), una transformación de Legendre además de cambiar los argumentos, también cambia la función de estado misma. Por ejemplo, partiendo de la energía interna $U(S, V, N)$ podemos llegar a la nueva función de estado $G(T, p, N)$ que además de definir nuevos argumentos T, p, N define una nueva función de estado (cantidad termodinámica diferente) denominada entalpía libre. No obstante, ambas funciones de estado $U(S, V, N)$ y $G(T, p, N)$ contienen la misma información física.

Por otro lado, podemos hacer **transformaciones de Jacobi** que cambian los argumentos pero no la cantidad termodinámica. Por ejemplo, la cantidad termodinámica entropía se puede escribir con los argumentos $S(U, V, N)$ pero se puede reescribir en términos de $S(T, p, N)$. Como ya se discutió, una transformación de Jacobi puede implicar ganancia o pérdida de información física.

En termodinámica, escribir una cantidad termodinámica en términos de uno u otro conjunto de argumentos dependerá del sistema bajo estudio y de cuales variables son más fáciles de medir o controlar. Veremos un ejemplo a continuación

4.15.1 Cálculo de C_p a partir de la entropía

Asumamos que conocemos la entropía en términos de las variables naturales [i.e. la entropía como potencial termodinámico $S(U, V, N)$]. Calcularemos C_p con base en la relación

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \quad (4.191)$$

para lo cual requerimos conocer $S(T, p, N)$. Si bien en ocasiones es posible reexpresar la función en términos de los nuevos argumentos por un conjunto de sustituciones algebraicas (como se ha hecho hasta ahora), queremos utilizar un mecanismo más sistemático. Para ello nos preguntamos si la derivada $\partial/\partial T|_p$ se puede expresar con respecto a derivadas de U y V . Partimos del diferencial asociado a $S(U, V, N)$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (4.192)$$

con lo cual se obtiene

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \quad (4.193)$$

por defecto asumiremos que N es constante en todo el tratamiento, de modo que lo omitiremos. Dado que lo que conocemos es $S(U, V)$ las Ecs. (4.193) nos dan $T(U, V)$ y $p(U, V)$. Como ya se mencionó es posible encontrar $S(T, p)$ por una serie de sustituciones. Por ejemplo, se pueden despejar las dos funciones $T(U, V)$ y $p(U, V)$ para obtener $U(T, p)$ y $V(T, p)$ y luego sustituir en $S(U, V)$. Este procedimiento puede ser complejo y su complejidad crece rápidamente con el número de variables a cambiar.

Realizaremos entonces un procedimiento más sistemático y extendible a un número arbitrario de variables. Puesto que conocemos $T(U, V)$ y $p(U, V)$ con base en las Ecs. (4.193), podemos expresar sus diferenciales como

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U dV + \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_V dU \quad (4.194)$$

$$dp = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U dV + \left. \frac{\partial p}{\partial U} \right|_V dU \quad (4.195)$$

donde los coeficientes de dV y dU se asumen conocidos. Para calcular la Ec. (4.191) se puede proceder como sigue: se resuelven las Ecs. (4.194) y (4.195) para dU y dV y se reemplazan en la Ec. (4.192) por dT y dp . El

coeficiente de dT corresponde a $\partial S/\partial T|_p$ y el de dp es $\partial S/\partial p|_T$. Ahora bien, la solución de las Ecs. (4.194) y (4.195) se puede esquematizar en una regla de determinante siempre y cuando el determinante de los coeficientes

$$J(U, V) = \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial V}|_U & \frac{\partial T}{\partial U}|_V \\ \frac{\partial p}{\partial V}|_U & \frac{\partial p}{\partial U}|_V \end{vmatrix} = \frac{\partial T}{\partial V}|_U \frac{\partial p}{\partial U}|_V - \frac{\partial T}{\partial U}|_V \frac{\partial p}{\partial V}|_U \quad (4.196)$$

sea diferente de cero. $J(U, V)$ se conoce como el **determinante de Jacobi** de la transformación

$$J(U, V) : (U, V) \rightarrow (T, p)$$

y depende aquí de las variables originales. Si el determinante de Jacobi es nulo, esta transformación no es única²¹. En forma generalizada, la regla del determinante nos dice que

$$x_i = \frac{\det A_i}{\det A} \quad \text{para } \mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad \text{y} \quad \det A \neq 0 \quad (4.197)$$

siendo x_i las variables desconocidas (para nosotros $x_1 \rightarrow dV$ y $x_2 \rightarrow dU$) del sistema de ecuaciones y \hat{A}_i es la matriz de los coeficientes en la cual la columna i -ésima se reemplaza por el vector columna \mathbf{b} (vector inhomogéneo). En nuestro ejemplo definido por las Ecs. (4.194) y (4.195), tenemos las asignaciones

$$\tilde{\mathbf{x}} = (dV \quad dU) \quad , \quad \tilde{\mathbf{b}} = (dT \quad dp) \quad , \quad A = J(U, V) = \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial V}|_U & \frac{\partial T}{\partial U}|_V \\ \frac{\partial p}{\partial V}|_U & \frac{\partial p}{\partial U}|_V \end{vmatrix}$$

y obtenemos

$$dV = \frac{\det A_1}{\det A} = \frac{1}{J(U, V)} \begin{vmatrix} dT & \frac{\partial T}{\partial U}|_V \\ dp & \frac{\partial p}{\partial U}|_V \end{vmatrix}$$

$$dU = \frac{\det A_2}{\det A} = \frac{1}{J(U, V)} \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial V}|_U & dT \\ \frac{\partial p}{\partial V}|_U & dp \end{vmatrix}$$

$$dV = \frac{1}{J(U, V)} \left(+ \frac{\partial p}{\partial U}|_V dT - \frac{\partial T}{\partial U}|_V dp \right) \quad (4.198)$$

$$dU = \frac{1}{J(U, V)} \left(- \frac{\partial p}{\partial V}|_U dT + \frac{\partial T}{\partial V}|_U dp \right) \quad (4.199)$$

al sustituir (4.198) y (4.199) en (4.192) con $dN = 0$, se tiene

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T J(U, V)} \left(- \frac{\partial p}{\partial V}|_U dT + \frac{\partial T}{\partial V}|_U dp \right) + \frac{p}{T J(U, V)} \left(\frac{\partial p}{\partial U}|_V dT - \frac{\partial T}{\partial U}|_V dp \right) \\ dS &= \frac{1}{T J} \left(- \frac{\partial p}{\partial V}|_U + p \frac{\partial p}{\partial U}|_V \right) dT + \frac{1}{T J} \left(\frac{\partial T}{\partial V}|_U - p \frac{\partial T}{\partial U}|_V \right) dp \end{aligned} \quad (4.200)$$

por otro lado para $S(T, p)$ se tiene

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}|_p dT + \frac{\partial S}{\partial p}|_T dp \quad (4.201)$$

²¹Significa que por lo menos una de las ecuaciones es linealmente dependiente de las otras. Por tanto, tendríamos en la práctica más incógnitas que ecuaciones y por tanto infinitas soluciones.

comparando los coeficientes de dT en las Ecs. (4.200) y (4.201), se obtiene la derivada requerida

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{T J(U, V)} \left(- \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U + p \left. \frac{\partial p}{\partial U} \right|_V \right) \quad (4.202)$$

y sustituyendo (4.202) en (4.191) se obtiene

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{J(U, V)} \left(- \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U + p \left. \frac{\partial p}{\partial U} \right|_V \right) \quad (4.203)$$

ya que las derivadas $\partial p/\partial V|_U$ y $\partial p/\partial U|_V$ se pueden calcular puesto que se conoce $p(U, V)$ a través de (4.193). No obstante, la Ec. (4.202) nos da $\partial S/\partial T|_p$ como función de las variables originales U, V en lugar de las nuevas variables T, p . Por tanto debemos emplear las Ecs. (4.193) para reescribir $\partial p/\partial V|_U$ y $\partial p/\partial U|_V$ en función de las nuevas variables T y p .

4.16 Transformación de Jacobi general

Si queremos transformar el conjunto de variables (x_1, x_2, \dots, x_n) al nuevo conjunto de variables (u_1, u_2, \dots, u_n) debemos definir el determinante de Jacobi de la transformación

$$J(x_1, \dots, x_n) = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial x_1} & \frac{\partial u_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}$$

que suele denotarse como

$$J(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}$$

usando la regla de multiplicación para los determinantes tenemos que

$$\frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(w_1, w_2, \dots, w_n)} \frac{\partial(w_1, w_2, \dots, w_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} \quad (4.204)$$

que es la regla de la cadena para un número arbitrario de variables. Por ejemplo, para $n = 1$ la Ec. (4.204) se reduce a

$$\frac{du}{dw} \frac{dw}{dx} = \frac{du}{dx}$$

El intercambio de filas o columnas en el determinante de Jacobi genera un signo menos. En virtud de la Ec. (4.204) el determinante de Jacobi de la relación inversa que nos lleva desde (u_1, u_2, \dots, u_n) hasta (x_1, x_2, \dots, x_n) queda en la forma

$$\frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)} = \left[\frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} \right]^{-1} \quad (4.205)$$

vemos claramente que la inversa solo existe si el Jacobiano es no nulo. En particular, una derivada se puede escribir en notación del determinante de Jacobi, en la forma

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x_1} \right|_{x_2, x_3, \dots, x_n} = \frac{\partial(u, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} \quad (4.206)$$

dado que u solo se deriva con respecto a x_1 .

4.16.1 Cálculo del coeficiente de Joule-Thompson

En la descripción del experimento de Joule-Thompson, surgió el llamado coeficiente de Joule-Thompson

$$\delta \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

si queremos expresar a δ en términos de la entalpía conocida $H(T, p)$, tal relación se obtiene con el determinante de Jacobi asociado a la transformación $(T, H) \rightarrow (p, H)$. Utilizando (4.206) con $u \rightarrow T$, con $x_1 \rightarrow p$ y con $x_2 \rightarrow H$, tenemos

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, T)} \left[\frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)} \right]^{-1}$$

donde también hemos usado (4.205). Con lo cual queda

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{\left(\frac{\partial(T, H)}{\partial(p, T)} \right)}{\left(\frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)} \right)}$$

intercambiando una fila en el determinante del numerador

$$\delta \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left(\frac{\partial(H, T)}{\partial(p, T)} \right)}{\left(\frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)} \right)}$$

y utilizando de nuevo (4.206) resulta

$$\delta \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p}$$

que concuerda con la Ec. (4.179).

4.17 Equilibrio termodinámico estable

Hemos visto que el equilibrio termodinámico está caracterizado por un máximo de entropía del sistema termodinámico aislado, y usualmente por algún mínimo de alguno de los potenciales termodinámicos de cierto subsistema. De esto se pueden deducir ciertas relaciones que denominamos **condiciones para la estabilidad termodinámica**, que se pueden encontrar directamente de las segundas derivadas de los potenciales termodinámicos.

Por ejemplo, para la compresibilidad isotérmica, se tiene la condición

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \geq 0$$

lo cual implica que una disminución espontánea del volumen ($\partial V < 0$) debe producir un aumento de la presión ($\partial p > 0$), de modo que el sistema se mueve espontáneamente de regreso al estado de equilibrio.

Como otro ejemplo, un incremento espontáneo de la temperatura (que correspondería a un incremento en la energía) no puede ocurrir. Esto conduce a la condición $C_V \geq 0$ y también $C_p \geq C_V \geq 0$.

Estos ejemplos son casos particulares del **principio de Braun-Le Chatelier**:

Si el sistema está en equilibrio termodinámico estable, todo cambio espontáneo de los parámetros termodinámicos debe generar procesos que traen al sistema de vuelta al equilibrio, i.e., que trabajen en contra de estos cambios espontáneos.

Este principio es análogo al equilibrio mecánico estable, en el cual al alejarnos del equilibrio, surgen fuerzas restauradoras que regresan al sistema a dicho equilibrio.

Chapter 5

La tercera ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica define la entropía de una sustancia excepto por una constante aditiva arbitraria. Además, la definición de la entropía dependió de la existencia de una transformación reversible que conecte un estado arbitrario (pero fijo) de referencia O con el estado A en cuestión. Esta transformación reversible existe siempre que los dos estados O y A estén en la misma superficie definida por la ecuación de estado¹. Sin embargo, si consideramos dos sustancias diferentes, o fases metaestables de la misma sustancia (de modo que podemos tener cambios abruptos en la ecuación de estado), es posible que la superficie definida por la ecuación de estado consista de más de dos hojas disyuntas. En tal caso, el camino reversible requerido podría no existir. En consecuencia, la segunda ley no puede en general determinar unívocamente la diferencia de entropía entre dos estados A y B , si dichos estados están asociados a sustancias diferentes (o a fases diferentes de la misma sustancia). En 1905 Nernst enunció una regla para estimar estas diferencias de entropía. Esta regla se conoce como la **tercera ley de la termodinámica**.

La entropía de un sistema en el cero absoluto de temperatura es una constante universal, que puede ser definida como cero.

Es importante enfatizar en que esta regla se postula para un sistema termodinámico arbitrario y que establece que $S = 0$ para $T = 0$ sin importar los valores de los otros argumentos de los cuales S pueda depender. La tercera ley define entonces de manera única la entropía de cualquier sistema termodinámico en cualquier estado.

Consideremos un camino desde un estado de referencia O a temperatura cero, con un estado arbitrario A . Sea $C_R(T)$ la capacidad calorífica (genérica) del sistema a lo largo del camino R . De acuerdo con la segunda ley

$$S(A) - S(O) = \int_0^{T_A} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^{T_A} C_R(T) \frac{dT}{T} \quad (5.1)$$

y de acuerdo con la tercera ley $S(O) = 0$, de modo que la entropía del estado A a temperatura T_A se escribe como

$$S(A) = \int_0^{T_A} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^{T_A} C_R(T) \frac{dT}{T} \quad (5.2)$$

En realidad, la tercera ley de la termodinámica es una manifestación macroscópica de efectos cuánticos, de tal manera que una discusión más detallada requiere argumentos de la mecánica estadística cuántica. Sin embargo, si aceptamos la validez de dicha ley, podemos examinar sus consecuencias. Veamos ahora algunas de sus implicaciones

5.1 Capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica y tercera ley

Una de las consecuencias más inmediatas de la tercera ley es que la capacidad calorífica de un sistema tiene que anularse a temperatura cero (de aquí en adelante entenderemos temperatura cero como cero absoluto, a menos que

¹Si la ecuación de estado es por ejemplo de la forma $f(T, p, N) = 0$, entonces esta ecuación define una superficie en el espacio tridimensional cartesianizado en el cual se asigna un eje a cada variable T, p, N .

se indique lo contrario). Para verlo consideremos un camino que conecta un estado de referencia \mathcal{O} a temperatura T_0 , con el estado A cuya entropía queremos calcular. Usando la capacidad calorífica genérica $C_R(T)$ del sistema a lo largo del camino R , y empleando la segunda ley, tenemos

$$S(A) - S(\mathcal{O}) = \int_{T_0}^{T_A} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_0}^{T_A} C_R(T) \frac{dT}{T} \quad (5.3)$$

de acuerdo con la tercera ley

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} S(\mathcal{O}) = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{T_A \rightarrow 0} S(A) = 0 \quad (5.4)$$

en particular tomemos $T_0 \rightarrow 0$ y $T_A = 2T_0 \rightarrow 0$, por la tercera ley manifestada en (5.4) se tiene que en este límite, el lado izquierdo de (5.3) debe tender a cero, de manera que

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} \int_{T_0}^{2T_0} C_R(T) \frac{dT}{T} = 0$$

como el intervalo es infinitesimal podemos despreciar la variación de $C_R(T)$ en este intervalo y escribir

$$\begin{aligned} \lim_{T_0 \rightarrow 0} C_R(T_0) \int_{T_0}^{2T_0} \frac{dT}{T} &= \lim_{T_0 \rightarrow 0} \left[C_R(T_0) \ln \frac{2T_0}{T_0} \right] = 0 \\ \ln 2 \left\{ \lim_{T_0 \rightarrow 0} C_R(T_0) \right\} &= 0 \end{aligned}$$

de lo cual se deduce

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_R(T) = 0 \quad (5.5)$$

válido en particular para C_V y C_p . La afirmación (5.5) ha sido confirmada experimentalmente para todas las sustancias examinadas.

Adicionalmente, la tercera ley de la termodinámica predice que el coeficiente de expansión térmica isobárica de cualquier sustancia también se anula a temperatura cero. Para verlo, partimos de las relaciones (4.191;) y (4.161)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \frac{C_p}{T} \quad (5.6)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (5.7)$$

Derivando la Ec. (5.6) por $[\partial_p]_T$ y la Ec. (5.7) por $[\partial_T]_p$ resulta

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_p}{T} \right) \right]_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T \quad (5.8)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \right]_p = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right]_p = - \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p \quad (5.9)$$

puesto que S es función de estado tenemos que

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \right]_p \quad (5.10)$$

de modo que la combinación de las Ecs. (5.8), (5.9) y (5.10) conduce a

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = - T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p \quad (5.11)$$

de las Ecs. (5.7) y usando la tercera ley Ec. (5.2), el coeficiente de expansión térmica isobárica queda

$$\begin{aligned} V\alpha &\equiv \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \frac{\partial}{\partial p} \int_0^T C_p \frac{dT'}{T'} \\ V\alpha &= - \int_0^T \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_{T'} \frac{dT'}{T'} \end{aligned} \quad (5.12)$$

donde la integración se realiza sobre un camino isobárico. Utilizando la Ec. (5.11) podemos reescribir (5.12) en la forma

$$V\alpha = \int_0^T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T'^2} \right|_p dT' = \left[\left. \frac{\partial V}{\partial T'} \right|_p \right]_{T'=T} - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T'} \right)_p \right]_{T'=0}$$

y si tomamos $T \rightarrow 0$ es claro que el término de la derecha tiende a cero de modo que $V\alpha \rightarrow 0$, y puesto que el volumen es finito, se deduce que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0 \quad (5.13)$$

análogamente, se puede demostrar que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = 0 \quad (5.14)$$

la combinación de las Ecs. (5.13) y (5.14) implica que la curva de fusión en un diagrama $p - T$ tiene tangente cero en $T = 0$.

5.2 Imposibilidad de alcanzar el cero absoluto

Se ha determinado experimentalmente que a bajas temperaturas, C_p se puede expandir en la forma

$$C_p = T^x [a_0(p) + a_1(p) T + a_2(p) T^2 + \dots] \quad ; \quad x > 0 \quad (5.15)$$

siendo x una constante positiva y los coeficientes son funciones de la presión. Derivando (5.15) con respecto a p se obtiene

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = T^x [a'_0(p) + a'_1(p) T + a'_2(p) T^2 + \dots] \quad (5.16)$$

y al insertar (5.16) en (5.12) tenemos

$$V\alpha = - \int_0^T \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T \frac{dT'}{T'} = - \int_0^T T^x [a'_0(p) + a'_1(p) T + a'_2(p) T^2 + \dots] \frac{dT'}{T'}$$

$$V\alpha = - \int_0^T dT [a'_0(p) T^{x-1} + a'_1(p) T^x + a'_2(p) T^{x+1} + \dots]$$

$$V\alpha = - \left[a'_0(p) \frac{T^x}{x} + a'_1(p) \frac{T^{x+1}}{x+1} + a'_2(p) \frac{T^{x+2}}{x+2} + \dots \right] \quad (5.17)$$

$$V\alpha = -T^x \left[\frac{a'_0(p)}{x} + \frac{a'_1(p) T}{x+1} + \frac{a'_2(p) T^2}{x+2} + \dots \right] \quad (5.18)$$

dividiendo las ecuaciones (5.18) y (5.15) tenemos

$$\begin{aligned} \frac{V\alpha}{C_p} &= - \frac{T^x \left[\frac{a'_0(p)}{x} + \frac{a'_1(p) T}{x+1} + \frac{a'_2(p) T^2}{x+2} + \dots \right]}{T^x [a_0(p) + a_1(p) T + a_2(p) T^2 + \dots]} \\ \frac{V\alpha}{C_p} &= - \frac{\left[\frac{a'_0(p)}{x} + \frac{a'_1(p) T}{x+1} + \frac{a'_2(p) T^2}{x+2} + \dots \right]}{[a_0(p) + a_1(p) T + a_2(p) T^2 + \dots]} \end{aligned}$$

de lo cual se deduce

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{V\alpha}{C_p} = -\frac{\left[\frac{a'_0(p)}{x}\right]}{a_0(p)} = -\frac{a'_0(p)}{x a_0(p)}$$

si nos acercamos a temperatura cero isobáricamente podemos decir que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{V\alpha}{C_p} = \text{constante finita} \quad (5.19)$$

como consecuencia inmediata, no se puede enfriar un sistema termodinámico hasta la temperatura cero por medio de un cambio finito de los parámetros termodinámicos. Por ejemplo, al realizar un cambio adiabático dp de presión, la temperatura cambia en la forma²

$$dT = \left(\frac{V\alpha}{C_p}\right) T dp \quad ; \quad \text{proceso adiabático} \quad (5.20)$$

al emplear la condición (5.19) en (5.20), vemos que el cambio de p que se requiere para generar un cambio finito en la temperatura, crece indefinidamente cuando $T \rightarrow 0$. La imposibilidad de alcanzar el cero absoluto suele considerarse como un enunciado alternativo de la tercera ley de la termodinámica.

Es importante enfatizar que la imposibilidad de alcanzar el cero absoluto no se puede derivar de la segunda ley de la termodinámica. Para verlo, examinaremos las implicaciones de la segunda ley sobre sistemas a temperatura cero. Observemos que la segunda ley nos dice que para un cambio reversible debemos tener $dQ = T dS$, siendo dS una diferencial exacta. En consecuencia, $dQ = 0$ cuando $T = 0$. En otras palabras, toda transformación a temperatura cero es adiabática. Si tuviéramos un sistema a temperatura cero, no tendríamos un camino reversible para elevar su temperatura. Esto solo implica que no existe una máquina de Carnot cuyo reservorio (baño térmico) más frío esté a temperatura cero³. Sin embargo, deja la posibilidad de que un sistema llegue al cero absoluto a partir de una temperatura mayor. La imposibilidad de esto último se puede ver de la combinación de las Ecs. (5.19) y (5.20), que a su vez depende del comportamiento (5.5) y (5.13) del calor específico y el coeficiente isobárico de expansión térmica en las vecindades del cero absoluto, sobre lo cual la segunda ley no nos dice nada.

Cuando las técnicas experimentales no permitían explorar las vecindades del cero absoluto, se creía que las capacidades caloríficas de las sustancias permanecían constantes incluso en el cero absoluto, como lo predecía la teoría cinética [i.e., $x = 0$ en la Ec. (5.15)]. Bajo esta suposición, la Ec. (5.20) predice automáticamente la imposibilidad de alcanzar la temperatura cero. Es notable observar que cuando se descubrió que las capacidades caloríficas tendían a cero cuando $T \rightarrow 0$, la tercera ley aún nos predice la imposibilidad de alcanzar la temperatura cero en virtud de la relación (5.19).

5.3 Energía libre y tercera ley

De la definición (4.38) de energía libre

$$F \equiv U - TS$$

y utilizando la tercera ley (5.2) para un camino isocórico (i.e., $C_R \rightarrow C_V$), obtenemos

$$F = U - T \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' \quad (5.21)$$

No hay constante aditiva excepto la que ya está contenida en U . La Ec. (5.21) junto con

$$U = \int_0^T C_V dT' + \text{const} \quad (5.22)$$

²El procedimiento para llegar a (5.20) es similar al realizado para llegar a la Ec. (4.181) Pág. 131, pero asumiendo proceso adiabático en lugar de isoentálpico.

³Debemos tener en cuenta que la máquina de Carnot opera reversiblemente. Si un reservorio térmico está a $T = 0$, no podemos elevar la temperatura del gas de la máquina reversiblemente desde $T = 0$, como lo requiere el ciclo de Carnot.

nos permite calcular U y F con base en la misma constante aditiva arbitraria a partir de la determinación de C_V .

Una aplicación interesante de estas fórmulas consiste en la estimación del punto de fusión de sustancias con estados metaestables. Consideremos por ejemplo el punto de fusión del cuarzo. La fase estable a bajas temperaturas del cuarzo es un sólido cristalino. Sin embargo, la fase líquida (vidrio) puede ser superenfriada y existir en un equilibrio metaestable muy por debajo del punto de fusión. Esto dificulta la medición directa del punto de fusión del cuarzo.

Alternativamente, podemos determinar el punto de fusión del cuarzo indirectamente por medio de la Ec. (5.21). Asumamos que se mide el calor específico c_V tanto del cuarzo sólido como del líquido en un rango de temperaturas a volumen constante. Denotamos Δc_V su diferencia la cual es función de la temperatura. Por tanto, podemos obtener la diferencia en la energía interna por unidad de masa Δu , entre las dos fases integrando numéricamente Δc_V a volumen constante, i.e. utilizando la relación (5.22) pero por unidad de masa

$$\Delta u = \int \Delta c_V dT' \quad (5.23)$$

y al usar (5.21) podemos obtener la correspondiente diferencia en la energía libre por unidad de masa Δf entre las dos fases

$$\Delta f = \Delta u - T \int_0^T \frac{\Delta c_V}{T'} dT' \quad (5.24)$$

Al graficar Δu y Δf como funciones de T a volumen fijo, obtenemos una gráfica que cualitativamente tiene el perfil de la Fig. ????. El punto de fusión será la temperatura a la cual $\Delta f = 0$, en virtud de que la condición de equilibrio de fases para valores fijos de T y V corresponde a la igualación de las energías libres por unidad de masa. En consecuencia el punto de fusión se puede obtener bien sea por integración directa hasta dicho punto, o por extrapolación.

Chapter 6

Teoría cinética de gases

Vamos a estudiar el comportamiento microscópico de un gas muy diluído de N moléculas, encerrado en una caja de volumen V . El comportamiento microscópico está gobernado por la mecánica cuántica en la cual las partículas dejan de ser objetos localizados para convertirse en paquetes de onda. Sin embargo, para temperaturas suficientemente altas y densidades suficientemente bajas, podemos considerar que la extensión del paquete de ondas es mucho menor que las distancias intermoleculares. Específicamente, la longitud de onda promedio de deBroglie de una molécula debe ser mucho menor que la distancia intermolecular promedio

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1$$

bajo estas condiciones podemos considerar a las moléculas como objetos bien localizados con posiciones y momentos bien definidos. Además podemos considerar a las moléculas como distinguibles. La naturaleza de las colisiones entre las moléculas se puede extraer por medio de la sección eficaz diferencial σ . Nos limitaremos a estudiar sistemas con moléculas de una sola especie.

Para simplificar el modelo, consideraremos que las paredes del recipiente son superficies ideales i.e. ignoraremos la estructura atómica o molecular de las paredes. Asumiremos entonces que las colisiones de las moléculas con las paredes son elásticas.

Puesto que tratamos con un gran número de moléculas, no nos enfocaremos en el movimiento detallado de cada molécula, sino más bien en el comportamiento promedio de éstas, resumado en la función de distribución que definiremos como

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

que representa la cantidad de moléculas que en el tiempo t están ubicadas dentro del volumen d^3r centrado en \mathbf{r} , y dentro del intervalo de momento (volumen en el espacio de momentos) d^3p centrado en \mathbf{p} . Estrictamente, d^3r y d^3p no son volúmenes infinitesimales. De hecho deben ser volúmenes suficientemente pequeños con respecto a la escala macroscópica como para considerarlos puntuales pero grandes a nivel microscópico para que estos volúmenes en el espacio real y de momentos contengan un enorme número de partículas para darle validez a los argumentos estadísticos. Si estas consideraciones son ciertas, podemos utilizar en el formalismo integrales en el sentido del cálculo.

Un ejemplo numérico nos puede convencer de que volúmenes de esa naturaleza se pueden construir. Bajo condiciones estándar (???) hay unas 3×10^{19} moléculas/cm³ en un gas. Si tomamos $d^3r \sim 10^{-10}$ cm³ (suficientemente pequeño para asumirlo puntual a nivel macroscópico), aún hay unas 3×10^9 moléculas en este pequeño volumen¹.

Para describir adecuadamente a la distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ consideraremos al espacio cartesianizado de seis dimensiones expandido por las coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{p}) que por brevedad las denominamos las coordenadas de la

¹Nótese que necesitamos un gas muy diluído para que podamos usar el límite clásico, pero demasiado diluído atentaría contra la condición aquí descrita.

molécula. Este espacio denominado el μ -espacio, representa todos los estados posibles de una molécula². Un punto en el μ -espacio es un estado de la molécula, ya que clásicamente el estado de una partícula se caracteriza por su posición y su momento. Para un tiempo fijo t , el estado del sistema completo de N moléculas está representado por N puntos en el μ -espacio que nos dicen sus posiciones y momentos. Vamos a construir un “volumen generalizado” $d^3r d^3p$ alrededor de cada punto (\mathbf{r}, \mathbf{p}) del μ -espacio (ver Fig. ???). El número de puntos (asociados al sistema de N partículas en un instante t) que están dentro del volumen generalizado $d^3r d^3p$ centrado en (\mathbf{r}, \mathbf{p}) corresponde a $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$. Si el tamaño real de estos volúmenes generalizados (de ahora en adelante los denominamos simplemente volúmenes) es escogido de modo que cada uno contenga muchas partículas pero que sea pequeño macroscópicamente, y si la densidad de estos puntos varía suavemente de un elemento a sus vecinos, podemos considerar a $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ como una función continua en sus argumentos y a $d^3r d^3p$ como un elemento infinitesimal de volumen. Al incluir la contribución de todos los elementos de volumen del μ -espacio podemos considerar que

$$\sum f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

donde la sumatoria es sobre los centros de cada volumen. Esta extensión a una expresión integral estará sobreentendida a lo largo de todo el formalismo.

Por supuesto al integrar $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$ sobre todo el μ -espacio, se debe obtener la totalidad N de puntos del sistema sobre tal espacio. Tenemos entonces la condición de normalización

$$\int_{all \mu} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p = N$$

En particular, si las moléculas están homogéneamente distribuídas en el espacio real, f será independiente de \mathbf{r} y se obtiene la condición

$$\begin{aligned} N &= \int_{all \mu} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p = \int_{all \mathbf{p}} f(\mathbf{p}, t) d^3p \left[\int_{all V} d^3r \right] = V \int_{all \mathbf{p}} f(\mathbf{p}, t) d^3p \\ \Rightarrow \int_{all \mathbf{p}} f(\mathbf{p}, t) d^3p &= \frac{N}{V} \end{aligned}$$

El objetivo de la teoría cinética es obtener la forma funcional de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ para un modelo dado de interacción entre las moléculas. El límite de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ cuando $t \rightarrow \infty$ debe contener la información sobre el sistema en equilibrio. De allí podemos derivar las propiedades termodinámicas del sistema.

La primera tarea será generar la ecuación de movimiento para la función de distribución. Dicha función cambia en el tiempo ya que las moléculas están entrando y abandonando un volumen dado del μ -espacio. La suposición más simple es que no haya colisiones moleculares (i.e., $\sigma = 0$). En tal caso, una molécula de coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{p}) en el instante t tendrá coordenadas $(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t)$ en el tiempo $t + \delta t$, siendo \mathbf{F} la fuerza externa que actúa sobre la molécula y $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ su velocidad. La cantidad δt puede ser un infinitesimal en todo el sentido de la palabra. Por tanto, todas las moléculas contenidas en el elemento de volumen $d^3r d^3p$ centrado en (\mathbf{r}, \mathbf{p}) del μ -espacio en el instante t , se encontrarán en un elemento $d^3r' d^3p'$ centrado en $(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t)$ en el instante $t + \delta t$. De esto se deduce que en ausencia de colisiones se tiene

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

que se reduce a

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (6.1)$$

debido a que $d^3r' d^3p' = d^3r d^3p$. Esta aseveración se puede demostrar fácilmente si la fuerza solo es función de la posición. En cualquier instante, se puede escoger el elemento de volumen $d^3r d^3p$ como un cubo de seis dimensiones. Podemos demostrar que el área de una de las caras (proyecciones del cubo) por ejemplo $dx dp_x$ no

²El μ -espacio no debe confundirse con el espacio de fase, el cual es de dimensión $6N$, siendo N el número de partículas.

cambia. Esta proyección pasa de ser un cuadrado en t a ser un paralelogramo en $t + \delta t$, de la misma área, como se ilustra en la Fig. ????. Esta invarianza sigue siendo válida siempre y cuando (\mathbf{r}, \mathbf{p}) sean coordenadas generalizadas canónicamente conjugadas.

Ahora veremos el caso en el cual hay colisiones ($\sigma > 0$), en este caso debemos modificar la igualdad (6.1). Para ello introducimos un factor de corrección en la forma

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \delta t \quad (6.2)$$

con lo cual estamos definiendo $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$. Si expandimos el lado izquierdo de (6.2) a primer orden en δt , centrado la expansión en $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, tenemos

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t) \approx f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \mathbf{v} \delta t \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \delta t \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{p}} + \delta t \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} \quad (6.3)$$

al tomar el límite $\delta t \rightarrow 0$, esta expansión se vuelve exacta. Sustituyendo (6.3) en (6.2) resulta

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \delta t$$

con lo cual hemos encontrado la ecuación de movimiento de la función de distribución

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (6.4)$$

siendo $\nabla_{\mathbf{r}}$ y $\nabla_{\mathbf{p}}$ los gradientes con respecto a las variables \mathbf{r} y \mathbf{p} respectivamente. Esta ecuación solo será significativa cuando especifiquemos $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$. Para determinar esta función utilizaremos la suposición de que estamos trabajando con un gas diluído.

Para obtener la forma de $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$ debemos retornar a su definición Ec. (6.2). La figura ????, muestra dos elementos de volumen A y B en el μ -espacio³. El elemento de volumen A está centrado en $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, t\}$ en tanto que el elemento de volumen B está centrado en $\{\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t\}$, donde δt se hará tender a zero. Durante el intervalo δt algunas moléculas in A quedarán fuera de A debido a colisiones. Consideraremos que A es tan pequeño que cualquier colisión que sufra una molécula en A la sacará de dicho volumen. Sin embargo, para δt suficientemente pequeño esta molécula no alcanzará al volumen B . Por otro lado, habrá moléculas fuera de A que por medio de colisiones entren en dicho volumen durante el intervalo δt . Esto será en B . Por tanto, el número de moléculas en B en el instante $t + \delta t$ con $\delta t \rightarrow 0$, será igual al número original de moléculas en A en el instante t , más la ganancia neta de moléculas en A debido a las colisiones durante el intervalo δt . Este análisis resume el contenido de la Ec. (6.2), y se puede expresar como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t \quad (6.5)$$

donde podemos interpretar:

$$\mathcal{M} \equiv R \delta t d^3 r d^3 p = \text{número de colisiones que ocurren en el intervalo entre } t \text{ y } t + \delta t, \text{ en el} \\ \text{cual una de las moléculas } \mathbf{iniciales} \text{ está en } d^3 r d^3 p \text{ centrada en } (\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (6.6)$$

$$\bar{\mathcal{M}} \equiv \bar{R} \delta t d^3 r d^3 p = \text{número de colisiones que ocurren en el intervalo entre } t \text{ y } t + \delta t, \text{ en el} \\ \text{cual una de las moléculas } \mathbf{finales} \text{ está en } d^3 r d^3 p \text{ centrada en } (\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (6.7)$$

³Recordemos que cada segmento en la Fig. ??? (primera figura del μ -espacio), representaba un vector completo \mathbf{r} ó \mathbf{p} en tres dimensiones, de modo que el área rectangular en dicha figura representa un cubo de seis dimensiones

Nótese que por ejemplo en la interpretación de $R \delta t d^3r d^3p$, estamos asumiendo implícitamente que si una molécula califica bajo la descripción dada, ninguna de sus compañeras en la colisión califica. Este error es sin embargo despreciable debido a la pequeñez de d^3p . Similarmente ocurre para $\bar{R} \delta t d^3r d^3p$.

A continuación asumiremos que al ser el gas muy diluido, solo será necesario considerar colisiones binarias, despreciando la posibilidad de que tres o más moléculas colisionen al mismo tiempo. Este ansatz simplifica considerablemente el cálculo de R y \bar{R} .

6.1 Colisiones binarias

Consideraremos la colisión elástica en el espacio libre de dos moléculas sin espín de masas m_1 y m_2 . Los momentos y energías de las moléculas en el estado inicial se denotarán por \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 , ε_1 y ε_2 , donde $\varepsilon_i = \mathbf{p}_i^2 / (2m_i)$. Los valores de estas cantidades en el estado final (posterior a la colisión) se indicarán con variables primadas. La conservación de la energía y el momento antes y después de la colisión nos da

$$\mathbf{P} \equiv \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 \quad (6.8)$$

$$E \equiv \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \quad (6.9)$$

siendo \mathbf{P} y E el momento y la energía total del sistema binario. Puesto que este es un sistema de dos cuerpos, puede desacoplarse en el problema de un cuerpo de masa M que viaja con la dinámica del centro de masa de los dos cuerpos más un cuerpo equivalente de masa μ que viaja con la dinámica de la coordenada relativa entre los dos cuerpos, donde M y μ vienen dados por

$$M \equiv m_1 + m_2 \quad ; \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.10)$$

también son importantes el momento total \mathbf{P} del sistema binario y su momento relativo \mathbf{p}

$$\mathbf{P} \equiv \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad ; \quad \mathbf{p} \equiv \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} = \mu (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (6.11)$$

siendo $\mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i / m_i$ la velocidad de cada partícula. Al resolver para \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 obtenemos

$$\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{M} \mathbf{P} - \mathbf{p} \quad , \quad \mathbf{p}_2 = \frac{m_2}{M} \mathbf{P} + \mathbf{p} \quad (6.12)$$

y la energía total se puede escribir como

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} \quad (6.13)$$

la conservación para el momento total es obviamente $\mathbf{P} = \mathbf{P}'$. Adicionalmente, aplicando esta condición junto con la conservación de la energía $E = E'$ en la Ec. (6.13) llegamos a $\mathbf{p}^2 = \mathbf{p}'^2$, o equivalentemente a $\|\mathbf{p}\| = \|\mathbf{p}'\|$. Por tanto, las condiciones para la conservación del momento y la energía se pueden escribir como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}' \quad ; \quad \|\mathbf{p}\| = \|\mathbf{p}'\| \quad (6.14)$$

de lo cual se vé que la colisión simplemente rota el momento relativo sin cambiar su magnitud. Definiremos θ como el ángulo entre \mathbf{p} y \mathbf{p}' (ángulo de deflexión del momento relativo), y el ángulo azimutal de \mathbf{p}' con respecto a \mathbf{p} será φ . (si colocamos el eje Z en la dirección de \mathbf{p} , entonces (θ, φ) serían las coordenadas esféricas de \mathbf{p}'). Conjuntamente, se denota a (θ, φ) como el ángulo sólido Ω , y se denominan los ángulos de dispersión. La Fig ??? esquematiza la cinemática de la colisión binaria. Si el potencial que genera la dispersión es central (es decir solo depende de la distancia entre las moléculas), la dispersión será independiente del ángulo φ .

La dinámica de la colisión está contenida en la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$, que se mide como describiremos a continuación. Consideremos un haz de la partícula 2 que incide sobre una partícula 1 considerada como blanco.

El flujo incidente I se define como el número de partículas incidentes que cruzan un área unidad por unidad de tiempo, desde el punto de vista del blanco

$$I = \rho_{inc} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \quad (6.15)$$

siendo ρ_{inc} la densidad de partículas en el haz incidente⁴. La sección eficaz diferencial se define en la siguiente forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{\text{Número de partículas incidentes dispersadas por unidad de tiempo dentro del ángulo sólido } d\Omega \text{ centrado en } \Omega}{\text{Intensidad Incidente}} \quad (6.16)$$

la sección eficaz diferencial tiene unidades de área. El número de partículas dispersadas dentro de $d\Omega$ por unidad de tiempo es igual al número de partículas en el haz incidente que cruzan un área $d\sigma/d\Omega$ por unidad de tiempo. La sección eficaz total es el número de partículas dispersadas por segundo, en cualquier ángulo de dispersión

$$\sigma_{tot} \equiv \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (6.17)$$

En mecánica clásica podemos calcular la sección eficaz diferencial a partir del potencial dispersor (potencial intermolecular en este caso). Para ello comenzamos con transformar el sistema coordenado de laboratorio al sistema coordenado del centro de masa del sistema binario, en el cual el momento total de las dos moléculas es cero. Puesto que estamos considerando un régimen no relativista, esto involucra simplemente una traslación de todas las velocidades por una cantidad constante (la velocidad del centro de masa)⁵. Solo requerimos seguir la trayectoria de una de las partículas⁶, que se moverá a lo largo de una trayectoria como si fuera dispersada por un centro de fuerzas \mathcal{O} , como lo muestra la Fig. ????. Ésta se aproxima al centro dispersor con el momento \mathbf{p} (momento relativo de las dos partículas antes de la colisión) y se alejará del centro dispersor con momento \mathbf{p}' i.e. el momento relativo de las dos partículas después de la colisión. La distancia entre la trayectoria (rectilínea) incidente y la línea paralela que pasa por \mathcal{O} , se denomina parámetro de impacto b . En virtud de la conservación del momento angular, esta distancia será la misma para la trayectoria dispersada. Puede demostrarse que

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = I b db d\phi \quad (6.18)$$

es posible encontrar la relación entre b y los ángulos de dispersión a partir de la ecuación clásica de trayectoria. De esta forma podemos obtener $d\sigma/d\Omega$ en términos de los ángulos de dispersión.

Ahora bien, a pesar de que entre colisiones estamos concibiendo las moléculas como partículas clásicas, debemos introducir ciertas correcciones cuánticas. Esto en virtud de que cuando las moléculas colisionan sus funciones de onda se traslapan puesto que se aproximan a distancias muy similares a su tamaños típicos. Adicionalmente en una colisión las partículas suelen tener momentos bien definidos asociados a funciones de onda planas en lugar de paquetes de onda bien localizados. Además, hay aspectos de simetría que son muy transparentes en la formulación cuántica y que repercuten en el comportamiento de las secciones eficaces.

En mecánica cuántica la cantidad básica en los problemas de dispersión es la matriz de transición o matriz T . Si denotamos $|1, 2\rangle$ como el estado inicial (antes de la colisión) de las dos partículas y como $|1', 2'\rangle$ al estado final de tales partículas (después de la colisión), el elemento de matriz dado por

$$T_{fi} = \langle 1', 2' | T(E) | 1, 2 \rangle$$

representa la amplitud de probabilidad de transición entre estos dos estados, mediados por una interacción modelada por la matriz $T(E)$. En una colisión cuántica usualmente nos preguntamos por la transición de un estado

⁴La densidad de corriente es de la forma $\mathbf{J} = \rho\mathbf{v}$, y en esta caso la magnitud de \mathbf{J} (que es la intensidad) dependerá de la velocidad relativa, ya que estamos parados en una de las partículas.

⁵Aquí estamos usando el hecho de que las colisiones son solo binarias, de manera que un sistema de dos partículas en colisión es aislado.

⁶Conociendo la trayectoria del CM (que es muy simple) se conoce la trayectoria de la segunda partícula. Si estamos parados en el centro de masa, la correlación entre las trayectorias de las dos partículas es mucho más sencilla aún.

inicial hacia un conjunto de estados finales definidos dentro de cierto volumen en el espacio de momentos. Para estados finales dentro de un volumen infinitesimal $d^3 p'_1 d^3 p'_2$ la rata (probabilidad por unidad de tiempo) de transición entre el estado inicial $|1, 2\rangle$ y el conjunto de estados finales $|1', 2'\rangle$ dentro del intervalo de momentos $d^3 p'_1 d^3 p'_2$ está dado por

$$\begin{aligned} dP_{12 \rightarrow 1'2'} &= I d\sigma = d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4 (P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \\ \delta^4 (P_f - P_i) &\equiv \delta^3 (\mathbf{P} - \mathbf{P}') \delta (E - E') \end{aligned} \quad (6.19)$$

donde la delta de Dirac expresa la conservación del momento y la energía. Una rata de transición medible se obtiene si integramos esta expresión dentro de cierto volumen en el espacio de momentos. Para obtener la sección eficaz diferencial se integra sobre el momento de retroceso \mathbf{p}_1 (el cual está fijado por la conservación del momento) y la magnitud p'_2 (que está determinada por la conservación de la energía), con lo cual se obtiene

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int dp'_2 p_2^2 \int d^3 p'_1 \delta^4 (P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \quad (6.20)$$

de momento nos enfocaremos más en las propiedades de los elementos de matriz T_{fi} . Puesto que nuestros paquetes de ondas son ondas planas i.e. de momento bien definido denotaremos los estados inicial y final por $|\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\rangle$ y $|\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\rangle$ respectivamente. Puesto que las interacciones intermoleculares son de naturaleza electromagnética, la matriz T debe reflejar las simetrías de esta interacción. En consecuencia, la matriz T es invariante bajo rotaciones espaciales, inversión espacial (paridad) e inversión temporal. Estas invarianzas se manifiestan entonces en las amplitudes de probabilidad de transición

$$\langle \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | T | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rangle = \langle R\mathbf{p}'_1, R\mathbf{p}'_2 | T | R\mathbf{p}_1, R\mathbf{p}_2 \rangle = \langle -\mathbf{p}'_1, -\mathbf{p}'_2 | T | -\mathbf{p}_1, -\mathbf{p}_2 \rangle = \langle -\mathbf{p}_1, -\mathbf{p}_2 | T | -\mathbf{p}'_1, -\mathbf{p}'_2 \rangle \quad (6.21)$$

donde $R\mathbf{p}$ es el vector que se obtiene de hacer una rotación arbitraria sobre \mathbf{p} (en particular incluye reflexiones con respecto a un plano). Por otro lado, tanto la inversión espacial como la inversión temporal invierten el signo de los momentos. Sin embargo, la inversión temporal también invierte la causalidad, convirtiendo los estados iniciales en finales y viceversa (en nuestra notación se invierte la posición de las coordenadas primadas y no primadas). Adicionalmente, para una dispersión elástica la densidad de estados es la misma en los estados iniciales que en los estados finales. Por tanto, las invarianzas de la matriz T generarán las correspondientes invarianzas en la sección eficaz.

Si las moléculas tienen espín debemos extender los números cuánticos $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}, \sigma$ siendo σ los valores de la tercera componente de espín. Una rotación transforma al momento y al espín, la inversión temporal invierte el signo del momento y del espín. En cambio, la paridad invierte el signo del momento pero no del espín⁷.

A partir de las relaciones (6.21) se deduce que la colisión inversa, entendida como la colisión en la cual los estados iniciales y finales se intercambian, tiene la misma matriz T y por tanto la misma sección eficaz

$$\langle \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | T | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rangle = \langle \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | T | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle \Leftrightarrow T_{fi} = T_{if} \quad (6.22)$$

La figura ??? muestra esta propiedad para las colisiones intermoleculares. La segunda línea muestra los diagramas cinemáticos invertidos. Por ejemplo en el diagrama *A* la T matriz para esta colisión es la misma que la colisión representada por el diagrama *B* al cual se le ha aplicado inversión temporal. Luego se rota el sistema coordenado en un ángulo π alrededor de \mathbf{n} (siendo \mathbf{n} perpendicular al momento total), luego reflejamos con respecto a un plano pp' perpendicular a \mathbf{n} . Como resultado queda la colisión *D*, que es la inversa de la colisión original y que tiene la misma T matriz en virtud de (6.21).

⁷Eurísticamente podemos ver que este es el comportamiento típico de un momento angular. Para el momento angular orbital \mathbf{L} , se tiene que la paridad invierte \mathbf{r} e invierte \mathbf{p} , dejando invariante a $\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Decimos que el momento angular es un vector axial (invariante bajo paridad). La inversión temporal deja invariante a \mathbf{r} y cambia el signo de \mathbf{p} , por tanto \mathbf{L} cambia de signo bajo inversión temporal. El espín tiene un comportamiento similar por su estructura de momento angular, a pesar de que no está asociado a variables orbitales.

Clásicamente, la colisión inversa puede ser muy diferente de la colisión original como lo ilustra la figura ???, en la cual se muestra la colisión entre una esfera y una cuña. La figura muestra claramente que la colisión y la colisión inversa serían muy diferentes. Puesto que las moléculas clásicas pueden tener estructuras muy complejas, al tratarlas clásicamente se manifestarían estas asimetrías. Una molécula sin simetría esférica cuánticamente tiene espín diferente de cero y existe en un autoestado de espín. Ahora bien, puesto que la orientación angular es una variable conjugada al momento angular tiene incertidumbre total (principio de incertidumbre de Heisenberg para variables canónicamente conjugadas). Por tanto, la simetría entre la colisión y su inverso permanece válida cuando se introduce el espín.

6.2 Ecuación de transporte de Boltzmann

Puesto que estamos considerando un gas muy diluido, podemos asumir que todas las colisiones entre moléculas son binarias. El efecto de las fuerzas externas sobre la colisión se despreciará bajo la suposición de que estas fuerzas varían lentamente sobre el rango del potencial intermolecular y transmiten un impulso despreciable durante el tiempo que dura la colisión (despreciable con respecto a los momentos iniciales y finales de las partículas).

El número de transiciones $12 \rightarrow 1'2'$ donde los estados iniciales están en un elemento de volumen $d^3r d^3p_1 d^3p_2$ centrado en $\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ y los estados finales en un elemento de volumen $d^3r d^3p'_1 d^3p'_2$, debido a colisiones ocurridas durante el intervalo temporal δt es⁸

$$\mathcal{Z} \equiv dN_{12} dP_{12 \rightarrow 1'2'} \delta t \quad (6.23)$$

donde dN_{12} es el número inicial de pares de colisión $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ dentro de un volumen $d^3r d^3p_1 d^3p_2$. Introduciremos la función F de correlación de dos partículas en la forma⁹

$$dN_{12} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d^3r d^3p_1 d^3p_2 \quad (6.24)$$

$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ es entonces una densidad de pares iniciales de colisión, donde la unidad de volumen es $d^3r d^3p_1 d^3p_2$, i.e. volumen de posición y momento iniciales. Por tanto, \mathcal{Z} se escribe

$$\mathcal{Z} \equiv dN_{12} dP_{12 \rightarrow 1'2'} \delta t = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d^3r d^3p_1 d^3p_2 dP_{12 \rightarrow 1'2'} \delta t$$

Usando la interpretación de $R \delta t d^3r d^3p$, ecuación (6.6), tenemos que

$$\mathcal{M} \equiv R \delta t d^3r d^3p_1 = \text{número de colisiones que ocurren en el intervalo entre } t \text{ y } t + \delta t, \text{ en el} \\ \text{cual una de las moléculas } \mathbf{iniciales} \text{ está en } d^3r d^3p_1 \text{ centrada en } (\mathbf{r}, \mathbf{p}_1). \quad (6.25)$$

En esta afirmación está implícito que \mathbf{p}_2 asume cualquier valor. Por otro lado vemos que \mathcal{Z} es el número de colisiones (transiciones) que ocurren en el intervalo δt , en el cual las moléculas iniciales están en $d^3r d^3p_1 d^3p_2$. Por tanto si integramos sobre \mathbf{p}_2 , este momento puede tomar cualquier valor y reproducimos la interpretación de \mathcal{M} . De estas consideraciones y usando las definiciones (6.23) y (6.25) de \mathcal{M} y \mathcal{Z}

$$R \delta t d^3r d^3p_1 = \delta t d^3r d^3p_1 \int d^3p_2 dP_{12 \rightarrow 1'2'} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \quad (6.26)$$

por tanto

$$R = \int d^3p_2 dP_{12 \rightarrow 1'2'} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \quad (6.27)$$

⁸Con esto estamos implicando que d^3r es un volumen dentro del cual ocurre la colisión i.e. que es un volumen mucho mayor que la región de colisión de modo que podemos considerar que las partículas están dentro de este volumen justo antes y justo después de la colisión.

⁹Estrictamente los volúmenes deben ser pequeños macroscópicamente pero contener muchas partículas para que las interpretaciones que hacemos aquí (que son de naturaleza probabilística) en términos de número de partículas, sean consistentes.

y sustituyendo (6.19) en (6.27) se obtiene

$$R = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4 (P_f - P_i) |T_{fi}|^2 F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \quad (6.28)$$

similarmente, usando la interpretación de $\bar{R} \delta t d^3 r d^3 p$, tenemos que

$$\bar{R} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4 (P_i - P_f) |T_{if}|^2 F(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t) \quad (6.29)$$

las deltas son funciones pares y ya vimos que $T_{fi} = T_{if}$. Teniendo en cuenta esto y sustituyendo (6.28) y (6.29) en la Ec. (6.5) queda

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \bar{R} - R = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4 (P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \\ F_{12} &\equiv F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \quad ; \quad F_{1'2'} \equiv F(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t) \end{aligned} \quad (6.30)$$

escribiendo $d^3 p'_2 = p'^2_2 dp'_2 d\Omega$ i.e. en coordenadas esféricas en el espacio de los momentos, podemos reescribir (6.30) en la forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \int d^3 p_2 \int d\Omega \int p'^2_2 dp'_2 \int d^3 p'_1 \delta^4 (P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \\ \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \int d^3 p_2 \int d\Omega \left\{ \int p'^2_2 dp'_2 \int d^3 p'_1 \delta^4 (P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \right\} (F_{1'2'} - F_{12}) \end{aligned} \quad (6.31)$$

el término entre corchetes en la última ecuación en donde se integra sobre \mathbf{p}'_1 y sobre la magnitud de \mathbf{p}'_2 , está asociado con la sección eficaz diferencial por medio de la Ec. (6.20), Pág. 149. Sustituyendo (6.20) en (6.31) resulta

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 \int d\Omega \left\{ I \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\} (F_{1'2'} - F_{12})$$

y teniendo en cuenta la Ec. (6.15) queda finalmente

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} (F_{1'2'} - F_{12}) \quad (6.32)$$

Esta expresión es exacta para gases diluidos, pero contiene a la función de correlación F que es desconocida. Ahora utilizaremos una hipótesis de factorización

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \quad (6.33)$$

según la cual, los momentos de las dos partículas en el elemento de volumen $d^3 r$ no están correlacionados, de modo que la probabilidad de encontrarlas simultáneamente dentro de este volumen, es el producto de las probabilidades de cada partícula. Esta se conoce como **suposición de caos molecular**. Con la suposición (6.33) de caos molecular, la Ec. (6.32) queda

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \\ f_i &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_i, t) \quad , \quad f'_i \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_i, t) \quad ; \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (6.34)$$

no obstante, la Ec. (6.30) es más adecuada que la Ec. (6.34) para desarrollos formales¹⁰. Utilizando la suposición de caos molecular (6.33) para la Ec. (6.30) se obtiene

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \quad (6.35)$$

y al sustituir (6.35) en la Ec. (6.4) Pág. 146, se obtiene la ecuación de transporte de Boltzmann

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1}\right) f_1 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \quad (6.36)$$

que es una ecuación no lineal integro diferencial, para la función de distribución. Nótese que en el lado derecho de (6.36) no se integra sobre \mathbf{p}_1 (momento inicial de la partícula 1), en consistencia con el lado izquierdo en el cual \mathbf{p}_1 aparece explícitamente.

En nuestro formalismo solo se han incluido partículas sin espín de una sola especie. Si queremos incluir diferentes especies de moléculas debemos introducir una función de distribución para cada especie, y el término de colisión las acoplará si existen colisiones entre partículas de diferente especie. Cuando las moléculas tienen espín, o si las moléculas pueden excitarse por medio de las colisiones, entonces los diferentes estados de espín, o los diferentes estados de excitación deben considerarse como especies diferentes de moléculas.

6.3 El ensamble de Gibbs

Gibbs introdujo el concepto de ensamble estadístico para describir a un sistema macroscópico. Utilizaremos este concepto para derivar la ecuación de transporte de Boltzmann desde otro punto de vista.

El estado del gas de N partículas puede escribirse (idealmente) en términos de sus $3N$ coordenadas canónicas q_1, q_2, \dots, q_{3N} junto con sus $3N$ momentos canónicamente conjugados p_1, p_2, \dots, p_{3N} . El espacio $6N$ -dimensional cartesianizado en el cual cada eje corresponde a una coordenada q_i o a un momento p_k se denomina espacio de fase o Γ espacio del sistema. Un punto en el Γ -espacio representa un estado del sistema de N partículas (que lo hemos llamado un microestado, ver sección 2.7, Pág. 46), y lo denominamos un **punto representativo del espacio de fase**. Recordemos que en el μ -espacio de 6 dimensiones, cada punto representa el estado de una sola partícula.

Como ya se ha discutido hay muchos (de hecho infinitos) estado del gas (microestados), que corresponden a una condición macroscópica dada (macroestado) del gas. Por ejemplo, la condición de que el gas esté contenido en una caja de un volumen dado es consistente con un número infinito de maneras de distribuir las moléculas en el espacio. Incluso si conocemos todas las variables termodinámicas independientes del sistema (i.e., conocemos el estado termodinámico por completo), hay infinitos microestados que reproducen en forma de promedios estas variables termodinámicas (infinitos microestados asociados a un macroestado dado). En otras palabras, no podemos distinguir por medio de mediciones macroscópicas, a dos gases que están en dos estados (microestados) diferentes (i.e., correspondientes a dos puntos representativos distintos en el Γ -espacio) que satisfacen las mismas condiciones macroscópicas (i.e., asociadas al mismo macroestado). De modo que al referirnos a un gas bajo ciertas condiciones macroscópicas (un macroestado dado) no nos referimos a un microestado específico, sino a un conjunto infinito de microestados. Gibbs define la colección de todos los microestados con idéntica composición y condiciones macroscópicas i.e., asociados a un macroestado dado, como un **ensamble**. Geométricamente, un ensamble se representa por una distribución de puntos representativos en el Γ -espacio, usualmente una distribución continua. Podemos describir un ensamble por medio de una función densidad $\rho(p, q, t)$ donde

$$(q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$$

¹⁰No obstante, esta ecuación nos será útil al comparar los resultados del presente formalismo con los obtenidos por medio de la jerarquía BBGKY, como se observa al comparar las ecuaciones (6.34) y (6.90).

de manera que

$$d\mathcal{N}(q, p, t) = \rho(q, p, t) d^{3N}q d^{3N}p$$

corresponde al número de puntos representativos de un ensamble¹¹, que en el tiempo t están contenidos en el volumen $d^{3N}p d^{3N}q$ del Γ -espacio centrados en (q, p) . Un ensamble se especifica completamente por medio de la función $\rho(q, p, t)$. Es importante enfatizar que cada punto representativo de un ensamble, es una copia mental de un sistema y los estados asociados no interactúan entre ellos.

Dado $\rho(q, p, t)$ en un tiempo dado, su evolución temporal se determina con la dinámica del movimiento molecular. El sistema tiene un Hamiltoniano¹²

$$\mathcal{H}(q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$$

y las ecuaciones de movimiento para el sistema (ecuaciones de Hamilton) son

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} ; \quad i = 1, \dots, 3N \quad (6.37)$$

que nos dicen como se mueve un punto representativo en el Γ -espacio cuando evoluciona en el tiempo. La curva trazada en el espacio de fase desde un punto representativo dado (usualmente obtenido a través de las condiciones iniciales) se denomina el locus del punto representativo. Asumiremos que el Hamiltoniano no depende de ninguna derivada temporal de q ó p (lo cual es equivalente a decir que el Lagrangiano solo es función de q, \dot{q} y t). Es entonces claro que las ecuaciones de Hamilton (6.37) son invariantes bajo inversión temporal. Adicionalmente, dada la posición de un punto representativo en un tiempo dado (condiciones iniciales), tales ecuaciones determinan unívocamente la evolución temporal de dicho punto. De estas observaciones se sigue que el locus de un punto representativo es una curva cerrada simple o una curva que nunca se intersecta a sí misma¹³. Por la misma razón, los locus de dos puntos representativos distintos (cuya dinámica está generada por el mismo Hamiltoniano) nunca se intersectan. Probaremos ahora un importante teorema sobre la dinámica de la función densidad $\rho(q, p, t)$

6.3.1 Teorema de Liouville

El teorema de Liouville nos dice que la función densidad $\rho(q, p, t)$ posee la siguiente ecuación de movimiento

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \quad (6.38)$$

Demostración: Puesto que el número de sistemas en un ensamble se conserva, el número de puntos representativos que dejan cualquier volumen en el Γ -espacio por segundo deben igualar a la rata de disminución del número de puntos representativos en el mismo volumen. Sea ω un volumen arbitrario en el Γ -espacio y S la superficie que lo encierra. Denotaremos como \mathbf{v} el vector de Γ -velocidad generalizada¹⁴ en el $6N$ espacio de componentes

$$\mathbf{v} \equiv (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}; \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}) \quad (6.39)$$

y definimos \mathbf{n} al vector localmente normal a la superficie S . Tenemos entonces que¹⁵

$$-\frac{d}{dt} \int_{\omega} \rho d^{6N}\omega = \int_S (\rho \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} dS \quad (6.40)$$

¹¹Usamos \mathcal{N} para distinguirlo del número N de partículas del sistema.

¹²Escribiremos el Hamiltoniano como \mathcal{H} para diferenciarlo de la entalpía H .

¹³La intersección del locus consigo mismo generaría un punto de bifurcación, indicando que dado este punto como condición inicial, habría más de un camino que se podría seguir.

¹⁴Nótese que el vector velocidad generalizada usual, involucra solo componentes del tipo \dot{q}_i .

¹⁵La Ec. (6.40) se demuestra exactamente como la ecuación de continuidad en 3D, pero extrapolada a $6N$ dimensiones. ρ es una densidad en el espacio de fase y $\rho \mathbf{v}$ es una densidad de corriente \mathbf{J} en dicho espacio. El número de sistemas (i.e. puntos representativos) en un ensamble es la carga generalizada que se conserva, y cuyas propiedades de transporte estamos caracterizando.

utilizando el teorema de la divergencia en $6N$ dimensiones, esta ecuación de “continuidad” queda en la forma

$$\int_{\omega} d^{6N}\omega \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) \right] = 0 \quad (6.41)$$

siendo ∇ el operador gradiente en $6N$ dimensiones

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}}; \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}} \right) \quad (6.42)$$

en virtud de la arbitrariedad del volumen ω , el integrando en (6.41) se anula quedando la ecuación de continuidad generalizada en forma diferencial

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = 0 \quad (6.43)$$

Utilizando además la forma explícita de \mathbf{v} y del gradiente, Ecs. (6.39) y (6.42) resulta

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) \right] \\ -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] \\ -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \rho + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] \end{aligned} \quad (6.44)$$

de las ecuaciones de Hamilton (6.37) tenemos que

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) ; \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) ; \quad i = 1, \dots, 3N$$

si el Hamiltoniano es una función bien comportada podemos intercambiar las derivadas parciales y obtenemos

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0 ; \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (6.45)$$

sustituyendo (6.45) en la Ec. (6.44) queda

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right]$$

que coincide con la Ec. (6.38) ■. Teniendo en cuenta que ρ es función de q, p, t , y que las q_i, p_i son funciones del tiempo en virtud de las ecuaciones de movimiento; vemos que el teorema de Liouville es equivalente a

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (6.46)$$

Este teorema tiene una interesante interpretación geométrica. Si seguimos la trayectoria de un punto representativo en el espacio de fase, encontramos que la densidad de puntos representativos en su vecindad es constante. En consecuencia, la distribución de puntos representativos se mueve en el Γ -espacio como un fluido incompresible.

Dada una cantidad dinámica \mathcal{O} del sistema, usualmente función de (q, p) , su valor observado como variable macroscópica es en realidad su promedio calculado sobre un ensamble adecuadamente escogido (i.e. el ensamble asociado al macroestado que caracteriza al sistema termodinámico)

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \frac{\int d^{3N}q d^{3N}p \mathcal{O}(q, p) \rho(q, p, t)}{\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p, t)} \quad (6.47)$$

denominado el **promedio de \mathcal{O} sobre el ensamble**. Su dependencia temporal está dictaminada por $\rho(q, p, t)$ que a su vez está determinada por el teorema de Liouville Ec. (6.38). En principio esto nos dice la forma en la cual la cantidad se acerca al equilibrio (i.e. para tiempos suficientemente grandes la dependencia temporal explícita debe desaparecer). Esta es una de las preguntas más importantes de la teoría cinética de gases. En la sección 6.4, derivaremos la ecuación de transporte de Boltzmann utilizando este punto de vista.

Bajo ciertas condiciones se puede probar un **teorema ergódico**. El cual dice que el locus de un punto representativo cubre todo el espacio de fase accesible si esperamos el tiempo suficiente. De forma más precisa, el teorema ergódico dice que el punto representativo se acerca a una distancia arbitrariamente pequeña de un punto arbitrario dado en el espacio de fase accesible. Esto implica que el ensamble asociado a el correspondiente equilibrio termodinámico es uno para el cual ρ es constante sobre el espacio de fase accesible. Esto será realmente lo que asumiremos.

6.4 La jerarquía BBGKY

Es posible definir funciones de correlación f_s que nos dan la probabilidad de encontrar s partículas habiendo especificado posiciones y momentos, en los sistemas formando un ensamble. La función f_1 es nuestra ya definida función de distribución. Podemos escribir las ecuaciones de movimiento exactas para f_s en el marco de la mecánica clásica. En estas ecuaciones veremos que para encontrar f_1 debemos conocer f_2 , que a su vez depende de conocer f_3 y así sucesivamente, hasta llegar a la función de correlación f_N asociada a todas las N partículas. Este sistema de ecuaciones se conoce como la jerarquía BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon). Encontraremos esta cadena de ecuaciones y veremos como truncarlas para obtener la ecuación de transporte de Boltzmann.

Consideraremos un ensamble de sistemas, cada uno siendo un gas de N moléculas encerrado en un volumen V , con Hamiltoniano \mathcal{H} . Para simplificar la notación, en vez de usar q_i, p_i cada uno con $3N$ índices, denotaremos las coordenadas con vectores cartesianos $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ cada uno con N índices (índices de partículas)¹⁶. Haremos la abreviación adicional

$$z_i \equiv (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad ; \quad \int dz_i \equiv \int d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.48)$$

la función de densidad que caracteriza al ensamble se denotará como

$$\rho(q, p, t) \equiv \rho(1, 2, \dots, N, t) \quad (6.49)$$

y asumiremos que es simétrica en la N -upla z_1, \dots, z_N . En virtud del teorema de Liouville Ec. (6.46), su integral sobre todo el espacio de fase es constante. Por tanto, podemos normalizar esta densidad a la unidad para todo tiempo¹⁷

$$\int dz_1 \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t) = 1 \quad (6.50)$$

al usar esta normalización, el promedio sobre el ensamble (6.47) de una función $\mathcal{O}(1, \dots, N)$ de coordenadas moleculares z_1, \dots, z_N ; se puede escribir como

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \int dz_1 \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t) \mathcal{O}(1, \dots, N) \quad (6.51)$$

¹⁶Este cambio es posible debido a que en un gas diluido no consideramos ligaduras, de manera que las coordenadas cartesianas y los momentos lineales son independientes y canónicamente conjugados, de modo que podemos hacer una formulación Hamiltoniana con ellos.

¹⁷Estamos entonces normalizando la "carga generalizada" que se conserva.

podemos reescribir el teorema de Liouville (6.38) en nuestra nueva notación como

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i \right) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^N [(\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + (\nabla_{\mathbf{r}_i} \rho) \cdot \dot{\mathbf{r}}_i]\end{aligned}$$

y al usar las ecuaciones de Hamilton (6.37) la ecuación de Liouville queda

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N [(\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}) - (\nabla_{\mathbf{r}_i} \rho) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H})] \quad (6.52)$$

vamos a asumir un Hamiltoniano no-relativista, con posibles fuerzas externas conservativas y en donde las interacciones internas son de naturaleza central i.e.

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N v_{ij} \\ U_i &\equiv U_i(\mathbf{r}_i) \quad ; \quad v_{ij} = v_{ji} = v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\end{aligned} \quad (6.53)$$

donde U_i es la energía potencial asociada a las fuerzas externas sobre la partícula i , y v_{ij} es la energía potencial asociada a la interacción entre el par i, j . Con el Hamiltoniano (6.53) tenemos que

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad ; \quad \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H} = -\mathbf{F}_i - \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{K}_{ij} \\ \mathbf{F}_i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_i) \quad ; \quad \mathbf{K}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\end{aligned} \quad (6.54)$$

de modo que \mathbf{F}_i y \mathbf{K}_{ij} corresponde a las fuerzas externas e internas respectivamente. El término $\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}$ corresponde a menos la fuerza total (suma de fuerzas internas y externas) sobre la i -ésima partícula. Usando (6.54) podemos expresar el teorema de Liouville (6.52) en la forma

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_{i=1}^N [(\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}) - (\nabla_{\mathbf{r}_i} \rho) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H})] = \sum_{i=1}^N \left[(\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) \cdot \left(-\mathbf{F}_i - \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{K}_{ij} \right) - (\nabla_{\mathbf{r}_i} \rho) \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right] \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_{i=1}^N \left[-\mathbf{F}_i \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_i} \rho) - \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{K}_{ij} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) \right]\end{aligned}$$

pasando todo a un solo lado

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{F}_i \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) + \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_i} \rho) + \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{K}_{ij} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} \rho) \right] &= 0 \\ \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} + \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{K}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right] \right\} \rho &= 0\end{aligned}$$

que podemos sintetizar en la forma

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_N(1, \dots, N) \right] \rho(1, \dots, N) = 0 \quad (6.55)$$

donde

$$h_N(1, \dots, N) \equiv \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N P_{ij} \quad ; \quad S_i \equiv \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}$$

$$P_{ij} = \mathbf{K}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} + \mathbf{K}_{ji} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} = \mathbf{K}_{ij} \cdot [\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}] \quad (6.56)$$

donde hemos usado el carácter antisimétrico de \mathbf{K}_{ij} (ley de acción y reacción). Definimos la función de distribución de una partícula como¹⁸

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (6.57)$$

Usando la expresión (6.51) para el promedio, y la notación (6.48), la función $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ de la Ec. (6.57) queda

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle = \int dz_1 dz_2 \cdots dz_N \left\{ \sum_{i=1}^N \delta(z - z_i) \right\} \rho(1, 2, \dots, N, t)$$

teniendo en cuenta que cada sumando tendría el mismo valor en virtud de la simetría de ρ bajo la permutación de z_1, \dots, z_N ; podemos escribir

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle = N \int dz_1 dz_2 \cdots dz_N \delta(z - z_1) \rho(1, 2, \dots, N, t)$$

quedando finalmente

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \int dz_2 \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t) \quad (6.58)$$

Integrando f_1 sobre z_1 se obtiene el valor N , debido a la normalización (6.50)

$$\int dz_1 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \int dz_1 dz_2 \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t)$$

$$\int dz_1 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \quad (6.59)$$

mostrando que f_1 está consistentemente normalizado.

Ahora bien, la definición de la función general de distribución f_s (o de correlación) para s partículas está dada por

$$f_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_s, t) \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \prod_{k=1}^s \delta^3(\mathbf{p}_k - \mathbf{p}_i) \delta^3(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \right\rangle = \frac{N!}{(N-s)!} \left\langle \prod_{k=1}^s \delta^3(\mathbf{p}_k - \mathbf{p}_i) \delta^3(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \right\rangle$$

donde el factor combinatorio proviene del hecho de que es irrelevante cual partícula está en la coordenada z_1 , cual en la coordenada z_2 etc.¹⁹. En notación abreviada, tenemos que

$$f_s(1, \dots, s, t) = \left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \prod_{i=1}^s \delta(z - z_i) \right\rangle \quad (6.60)$$

¹⁸Para \mathbf{p} y \mathbf{r} dados, el producto de deltas solo contribuye si está asociado a la posición y momento de alguna de las N partículas, de modo que $f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ solo es diferente de cero en los puntos del espacio de fase donde hay una partícula. Esto lo promediamos sobre el ensamble, es decir recorriendo todos los microestados asociados al mismo macroestado.

¹⁹Veamos un ejemplo sencillo, si las partículas 1,2,3 son todas de la misma especie (idénticas), tomemos el estado E_1 en el cual las partículas 1,2,3 están en las coordenadas z_1, z_2, z_3 respectivamente. Si lo comparamos con el estado E_2 en donde las partículas 2,3,1 están en las coordenadas z_1, z_2, z_3 , los dos estados tendrán los mismos observables y serán básicamente indistinguibles (aún en el sentido clásico).

recurriendo de nuevo a la forma explícita del promedio resulta

$$f_s(1, \dots, s, t) \equiv \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t) \quad (6.61)$$

Aplicando ∂_t en la Ec. (6.61), la ecuación de movimiento para f_s queda

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

y usando la expresión (6.55) para el teorema de Liouville, esta ecuación de movimiento queda

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_N \rho \quad (6.62)$$

ahora con base en la definición (6.56) de h_N , separamos aquellos términos en h_N que solo involucran a las coordenadas z_1, \dots, z_s

$$\begin{aligned} h_N(1, \dots, N) &\equiv \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N P_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^s S_i + \sum_{s+1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \sum_{j \neq i}^s P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i=s+1}^N \sum_{j=s+1, j \neq i}^N P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i=s+1}^s \sum_{j=1}^N P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \end{aligned}$$

teniendo en cuenta que $P_{ij} = P_{ji}$ las dos últimas sumatorias son idénticas quedando

$$\begin{aligned} h_N(1, \dots, N) &= \sum_{i=1}^s S_i + \sum_{s+1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \sum_{j \neq i}^s P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i=s+1}^N \sum_{j=s+1, j \neq i}^N P_{ij} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \\ h_N(1, \dots, N) &= h_s(1, \dots, s) + h_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \end{aligned} \quad (6.63)$$

puede verse que

$$\int dz_{s+1} \cdots dz_N h_{N-s}(s+1, \dots, N) \rho(1, \dots, N) = 0 \quad (6.64)$$

debido a que h_{N-s} consiste de términos con gradiente en \mathbf{p} y coeficientes independientes de \mathbf{p} , así como de un término con gradiente en \mathbf{r} con un coeficiente independiente de \mathbf{r} . En consecuencia, la integral evalúa a ρ en la frontera del espacio de fase, donde asumimos que ρ se anula.

Sustituyendo (6.63) en (6.62) y teniendo en cuenta (6.64) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial t} &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_N \rho \\ &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \left\{ h_s(1, \dots, s) + h_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \right\} \rho \\ \frac{\partial f_s}{\partial t} &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \left\{ h_s(1, \dots, s) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \right\} \rho \end{aligned} \quad (6.65)$$

El primer término a la derecha de la ecuación (6.65) queda en la forma

$$-\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_s(1, \dots, s) \rho(1, \dots, N, t) = -\frac{N!}{(N-s)!} h_s(1, \dots, s) \int dz_{s+1} \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t)$$

donde hemos tenido en cuenta que las variables en $h_s(1, \dots, s)$ no están incluidas en la integración dado que esta empieza en las variables z_{s+1} . Por tanto las derivadas (incluidas en h_s) son sobre variables diferentes a las variables de integración. Ahora recordando la expresión (6.61) para la función de correlación para s partículas tenemos que

$$-\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_s(1, \dots, s) \rho(1, \dots, N, t) = -h_s(1, \dots, s) f_s(1, \dots, s, t) \quad (6.66)$$

sustituyendo (6.66) en (6.65) resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial t} &= -h_s(1, \dots, s) f_s(1, \dots, s, t) - \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \left\{ \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \right\} \rho \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s) &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \rho(1, \dots, N) \end{aligned}$$

usando el hecho de que la suma sobre j da $N-s$ términos idénticos, tenemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s) = -\sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} P_{i,s+1} \frac{N!}{[N-(s+1)]!} \int dz_{s+2} \cdots dz_N \rho(1, \dots, N) \quad (6.67)$$

y usando de nuevo (6.61) vemos que

$$f_{s+1}(1, \dots, s+1, t) \equiv \frac{N!}{[N-(s+1)]!} \int dz_{s+2} \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t) \quad (6.68)$$

sustituyendo (6.68) en (6.67) obtenemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s) = -\sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} P_{i,s+1} f_{s+1}(1, \dots, s+1) \quad (6.69)$$

reemplazando P_{ij} de la Ec. (6.56) en la Ec. (6.69)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s) = -\sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} \{ \mathbf{K}_{i,s+1} \cdot [\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_{s+1}}] \} f_{s+1}(1, \dots, s+1)$$

y observando que el segundo término de esta ecuación no contribuye (ya que lleva a un término nulo de superficie), se obtiene que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s) &= -\sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} \mathbf{K}_{i,s+1} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_{s+1}(1, \dots, s+1) \\ s &= 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (6.70)$$

La Ec. (6.70) es lo que se conoce como la jerarquía BBGKY. El lado izquierdo de cada una de las ecuaciones (6.70) es un “término de corriente” que involucra solo a las s partículas en cuestión. Para $s > 1$, este término incluye el efecto de la dispersión intermolecular entre las s partículas. Por otra parte, el lado derecho de (6.70) es la “integral de colisión”, que describe la dispersión de las partículas en consideración con un “objeto externo” (entendido como algo externo al subsistema de s partículas)²⁰, de manera que acopla a f_s con f_{s+1} .

²⁰Podría decirse que el “término de colisión” describe la colisión del subsistema E_s de s partículas como un todo. Es decir, la colisión del subsistema E_s con el resto de partículas del sistema. El “término de corriente” describe colisiones de las partículas dentro del sistema de s partículas.

Vamos a aplicar la Ec. (6.70) para $s = 1$ y $s = 2$. De la definición (6.56)

$$h_s(1, \dots, s) \equiv \sum_{i=1}^s S_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \sum_{j \neq i}^s P_{ij} \quad ; \quad S_i \equiv \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}$$

$$P_{ij} = \mathbf{K}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} + \mathbf{K}_{ji} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} = \mathbf{K}_{ij} \cdot [\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}] \quad (6.71)$$

para $s = 1$, tenemos

$$h_1(1) \equiv S_1 = \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \quad (6.72)$$

aplicando la Ec. (6.70) para $s = 1$ y usando (6.72)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_1 \right) f_1(1) = - \sum_{i=1}^1 \int dz_2 \mathbf{K}_{i,2} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_2(1,2)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + S_1 \right) f_1(1) = - \int dz_2 \mathbf{K}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(1,2)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \right) f_1(z_1, t) = - \int dz_2 \mathbf{K}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(z_1, z_2, t)$$

y para $s = 2$ usando las definiciones (6.71)

$$h_2(1,2) \equiv \sum_{i=1}^2 S_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j \neq i}^2 P_{ij} = S_1 + S_2 + \frac{1}{2} (P_{12} + P_{21}) = S_1 + S_2 + P_{12}$$

$$h_2(z_1, z_2, t) = \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} + \mathbf{K}_{12} \cdot [\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}] \quad (6.73)$$

aplicando la Ec. (6.70) para $s = 2$ y usando (6.73)

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_2 \right] f_2(1,2) = - \sum_{i=1}^2 \int dz_3 \mathbf{K}_{i,3} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_3(1,2,3)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} + \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t)$$

$$= - \int dz_3 \mathbf{K}_{13} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_3(z_1, z_2, z_3, t) - \int dz_3 \mathbf{K}_{23} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f_3(z_1, z_2, z_3, t)$$

En síntesis, las dos primeras ecuaciones en la jerarquía BBGKY, tienen la forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \right) f_1(z_1, t) = - \int dz_2 \mathbf{K}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(z_1, z_2, t) \quad (6.74)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} + \frac{1}{2} \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t)$$

$$= - \int dz_3 (\mathbf{K}_{13} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{K}_{23} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}) f_3(z_1, z_2, z_3, t) \quad (6.75)$$

los términos de estas ecuaciones tienen unidades de f_s/tiempo . En dichas ecuaciones se involucran varias escalas de tiempo

$$\mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \sim \frac{1}{\tau_c} \quad ; \quad \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \sim \frac{1}{\tau_e} \quad ; \quad \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \sim \frac{1}{\tau_s} \quad (6.76)$$

donde τ_c es la duración de la colisión, τ_e el tiempo para que una molécula atravesase una distancia sobre la cual el potencial externo varía significativamente²¹, y τ_s es el tiempo para que una molécula atravesase una distancia característica sobre la cual la función de correlación varía significativamente. La jerarquía suele ser de la forma

$$\tau_c < \tau_s < \tau_e$$

La ecuación (6.74) para f_1 es única en la jerarquía, en el conjunto de escalas de tiempo relativamente lentas. Esto debido a que f_1 no incluye dispersión intermolecular (ya que solo hay una partícula presente). La integral de colisión (que tiene variaciones más rápidas), establece la escala de tiempo de f_1 . Por esta razón, la condición de equilibrio está determinada por la anulación de la integral de colisión.

En contraste, la ecuación (6.75) para f_2 (así como las ecuaciones de más alto orden) poseen un término de colisión del orden de $1/\tau_c$ a la izquierda. La integral de colisión al lado derecho es más pequeña en un factor del orden de nr_0^3 , siendo n la densidad y r_0 el rango del potencial intermolecular, esto debido a que la integración sobre \mathbf{r}_3 se extiende solo sobre un volumen de radio r_0 . Bajo condiciones estándar tenemos que

$$r_0 \approx 10^{-8} \text{ cm} ; \quad n \approx 10^{19} \frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3} \Rightarrow nr_0^3 \approx 10^{-5} \quad (6.77)$$

En consecuencia, para f_2 (y funciones de más alto orden) la escala de tiempo es fijada por los “términos de corriente” en lugar de la integral de colisión, la cual vamos a despreciar.

Despreciando la integral de colisión para f_2 , i.e., el término a la derecha de la Ec. (6.75), la jerarquía es truncada en f_2 , de manera que solo tenemos dos ecuaciones acopladas para f_1 y f_2 . Con estas consideraciones y considerando nulas las fuerzas externas las Ecs. (6.74) y (6.75) quedan en la forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right) f_1(z_1, t) = - \int_{r_0} dz_2 \mathbf{K}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(z_1, z_2, t) \equiv \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (6.78)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \frac{1}{2} \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t) = 0 \quad (6.79)$$

también supondremos que la fuerza \mathbf{K} se anula por fuera del rango r_0 (ie. las fuerzas intermoleculares son despreciables a distancias intermoleculares mayores que r_0 , de hecho esta es la definición misma de r_0). Este hecho se indica colocándole el subíndice r_0 a la integral en la Ec. (6.78), de manera que la parte espacial de la integral debe cumplir la ligadura

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < r_0 \quad (6.80)$$

de las Ecs. (6.78) y (6.79) se observa que f_2 varía en el tiempo con periodo característico τ_c , y en el espacio con distancia característica r_0 . Por otra parte, f_1 varía mucho más lentamente por un factor nr_0^3 . Entonces f_1 mide el espacio y el tiempo con escalas mucho mayores que f_2 .

Las correlaciones en f_2 son generadas por colisiones entre partículas 1 y 2 (colisiones binarias). Cuando las posiciones de las dos partículas son tales que la distancia entre ellas es mayor que r_0 , esperamos que no haya correlación entre 1 y 2 (no hay colisión) y en consecuencia f_2 asumirá una forma factorizada (siempre y cuando despreciemos posibles correlaciones generadas por colisiones con una tercera partícula:

$$f_2(z_1, z_2, t) \rightarrow f_1(z_1, t) f_1(z_2, t) \quad \text{para} \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg r_0 \quad (6.81)$$

no obstante, para evaluar $(\partial f_1 / \partial t)_{\text{coll}}$ no requerimos a f_2 en la región no correlacionada, sino en la región donde las dos partículas colisionan. Para examinar esta región de colisión o correlación, es conveniente introducir coordenadas

²¹Podemos decir que τ_c es el tiempo que tarda una molécula en atravesar toda la “zona de colisión” generada por otra molécula en las colisiones binarias, en tanto que τ_s es el tiempo que tarda la molécula en atravesar la “zona de variación” generada por algún potencial externo.

totales y relativas i.e. con $m_1 = m_2 = m$ en las Ecs. (6.11), así como la coordenada relativa de posición \mathbf{r} y del centro de masa \mathbf{R}

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad ; \quad \mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{2} \quad (6.82)$$

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \quad ; \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (6.83)$$

con lo cual la Ec. (6.79) queda

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{K}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f_2(\mathbf{P}, \mathbf{R}, \mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = 0$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) \equiv -\nabla_{\mathbf{r}} v(r) \quad (6.84)$$

podemos transformar la ecuación al sistema de referencia centro de masa colocando $\mathbf{P} = \mathbf{0}$. Lo anterior se puede reescribir a primer orden en dt , como la condición de corriente (donde se suprime \mathbf{P} y \mathbf{R} por claridad)

$$f_2\left(\mathbf{p} + \mathbf{K}(\mathbf{r}) dt, \mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m} dt, t + dt\right) = f_2(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \quad (6.85)$$

que traza la trayectoria clásica en el campo de fuerzas \mathbf{K} centrado en \mathcal{O} , como lo indica la Fig. ????. Si el pico de f_2 estuviera inicialmente en el punto A , la Ec. (6.85) nos dice que a medida que pasa el tiempo, el pico se mueve a lo largo de la trayectoria para esta condición inicial particular.

La condición de equilibrio para la cual $\partial f_2 / \partial t = 0$, es un estado estacionario de dispersión debido a la fuerza \mathbf{K} , de un haz de partículas de todos los momentos y parámetros de impacto. El estado estacionario de dispersión se puede describir en los siguientes términos: Fuera de la esfera de interacción (ver Fig. ???) debe cumplirse la factorización dada en la Ec. (6.81). Sin embargo, los valores de frontera de los momentos están correlacionados por el hecho de que los momentos que entran en la esfera a un parámetro de impacto dado tienen que salir de la esfera al ángulo correcto de dispersión y vice versa.

Para encontrar la ecuación de transporte de Boltzmann, supondremos que f_2 alcanza el equilibrio antes que f_1 (ya que las escalas de tiempo de f_2 son menores que las de f_1)²². Establecemos entonces que $\partial f_2 / \partial t = 0$, y asumimos que f_2 alcanza el equilibrio en la forma de dispersión estacionaria. Similarmente suponemos que el rango de la fuerza r_0 es despreciable desde el punto de vista de f_1 (es decir que en el rango r_0 no hay cambio apreciable de las fuerzas externas). En consecuencia en la forma factorizada (6.81) de f_2 justo antes y después de la colisión, podemos colocar valores iguales para \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 .

Con las anteriores consideraciones la Ec. (6.79) queda

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \frac{1}{2} \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t) = 0$$

$$\underbrace{\frac{\partial f_2}{\partial t}}_{=0} + \left[\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \frac{1}{2} \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t) = 0$$

$$\left[\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \frac{1}{2} \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t) = 0$$

$$\left[\frac{1}{2} \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t) = - \left[\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f_2(z_1, z_2, t) \quad (6.86)$$

de la Ec. (6.78) y teniendo en cuenta (6.86) resulta

²²Un cambio apreciable de f_1 (de f_2) ocurre durante el tiempo que la energía potencial externa (interna) cambia significativamente en el recorrido de la molécula.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &\equiv - \int_{r_0} dz_2 \mathbf{K}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(z_1, z_2, t) \\
&= - \int_{r_0} dz_2 \mathbf{K}_{12} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_2}) f_2(z_1, z_2, t) \\
\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \frac{1}{m} \int_{r_0} dz_2 (\mathbf{p}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{p}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2}) f_2(z_1, z_2, t)
\end{aligned} \tag{6.87}$$

usando las coordenadas relativas y de centro de masa (6.82, 6.83), despreciando el gradiente con respecto a \mathbf{R} (es decir despreciando el gradiente debido a fuerzas externas con respecto al de fuerzas internas) y usando los parámetros geométricos de la Fig. ???, se obtiene

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &\equiv -\frac{1}{m} \int d^3 p_2 \int_{r < r_0} d^3 r (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_2 \\
\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \frac{1}{m} \int d^3 p_2 |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2| \int d\varphi b db \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial f_2}{\partial x}
\end{aligned} \tag{6.88}$$

denotando $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ los momentos iniciales y $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ los momentos finales en el proceso de dispersión, puesto que los estados $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ y los estados $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ son estados asintóticos (y por tanto por fuera de la esfera de radio r_0), podemos asumir para ellos una factorización

$$f_2(x_1) = f_1(\mathbf{p}_1) f_1(\mathbf{p}_2) \quad ; \quad f_2(x_2) = f_1(\mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{p}'_2) \tag{6.89}$$

y usando la expresión (6.18) para la sección eficaz diferencial clásica, resulta

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \tag{6.90}$$

que coincide con la Ec. (6.34).

Chapter 7

Distribución de Boltzmann

7.1 Función distribución y equilibrio

Definimos como la función de distribución del equilibrio como la solución de la ecuación de transporte de Boltzmann que es independiente del tiempo. Veremos que de hecho corresponde a la función de distribución en el límite cuando $t \rightarrow \infty$, como sugiere la segunda ley. Asumiremos que no hay fuerzas externas. Es entonces consistente suponer que la función de distribución es independiente de \mathbf{r} y solo depende de \mathbf{p} y t (sin fuerza externa no hay puntos privilegiados dentro de la distribución). La función de distribución del equilibrio que denotamos por $f_0(\mathbf{p})$ es la solución de la ecuación

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = 0 \quad (7.1)$$

de acuerdo con la ecuación de transporte de Boltzmann Ec. (6.36) f_0 satisface la ecuación integral

$$0 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (7.2)$$

donde p_1 es un momento dado. Una condición de suficiencia para $f_0(\mathbf{p})$ con el fin de resolver (7.2) es

$$f_0(\mathbf{p}'_2) f_0(\mathbf{p}'_1) - f_0(\mathbf{p}_2) f_0(\mathbf{p}_1) = 0 \quad (7.3)$$

donde $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$ es cualquier posible colisión (con sección eficaz no nula). Veremos que esta condición también es necesaria y llegaremos a que $f_0(\mathbf{p})$ es independiente de $d\sigma/d\Omega$ siempre que ésta última sea no nula.

Para mostrar la necesidad de (7.3) definimos con la función de distribución $f(\mathbf{p}, t)$ el funcional

$$H(t) \equiv \int d^3 v f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (7.4)$$

donde $f(\mathbf{p}, t)$ cumple con la ecuación

$$\frac{\partial f(p_1, t)}{\partial t} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (7.5)$$

derivando la Ec. (7.4) resulta

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3 v \frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} [1 + \log f(\mathbf{p}, t)] \quad (7.6)$$

por tanto $\partial f/\partial t = 0$ implica $dH/dt = 0$, de modo que una condición necesaria para $\partial f/\partial t = 0$ es que $dH/dt = 0$. Demostraremos que la condición

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (7.7)$$

es equivalente a (7.3). De esto se sigue que (7.3) es también una condición necesaria para la solución de (7.2). La equivalencia entre (7.3) y (7.7) se podrá establecer con el teorema H de Boltzmann.

7.2 Teorema H de Boltzmann

El teorema H de Boltzmann nos dice que si f satisface la ecuación de transporte de Boltzmann, entonces el funcional H definido a través de la Ec. (7.4)

$$H(t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \tag{7.8}$$

cumple la condición

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \tag{7.9}$$

Demostración: Reemplazando (7.5) en el integrando de (7.6) resulta

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) (1 + \log f_1) \tag{7.10}$$

nótese que la Ec. (7.5) tiene implícita la validez de la suposición de caos molecular Ec. (6.33). Intercambiar \mathbf{p}_1 con \mathbf{p}_2 en el integrando deja la integral invariante puesto que T_{fi} es invariante ante ese intercambio. Con este cambio de variables de integración y tomando la mitad de la suma en la nueva expresión así como (7.10), resulta

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \tag{7.11}$$

esta integral es invariante ante el intercambio

$$\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \leftrightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\} \tag{7.12}$$

ya que para cada colisión hay una colisión inversa con la misma matriz T (simetría de inversión temporal). En consecuencia

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f'_1 f'_2)] \tag{7.13}$$

al tomar la mitad de la suma de (7.11) y (7.13) se obtiene

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [\log(f_1 f_2) - \log(f'_1 f'_2)] \tag{7.14}$$

el integrando de la integral (7.14) no puede ser positivo con lo cual se demuestra la condición (7.9).■

Una consecuencia adicional de esta demostración es que la Ec. (7.14) nos dice que $dH/dt = 0$ si y solo si el integrando en (7.14) se anula. Esto prueba la equivalencia entre (7.3) y (7.7). Esto también demuestra que bajo cualquier condición inicial se tiene que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\mathbf{p}, t) = f_0(\mathbf{p}). \tag{7.15}$$

Appendix A

Algunas relaciones matemáticas importantes

A.0.1 Integrales con la función $\Gamma(z)$

De la definición de la función $\Gamma(z)$

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{z-1} \quad (\text{A.1})$$

con

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad ; \quad \Gamma(1) = 1$$

y la fórmula de recurrencia

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

podemos calcular de inmediato integrales del tipo (A.1) para valores positivos enteros y semi-enteros de z . Por ejemplo, para $z = 3/2$ tenemos

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx e^{-x} \sqrt{x} &= \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{\frac{3}{2}-1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ \int_0^{\infty} dx e^{-x} \sqrt{x} &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$